

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Rosanda Škvorc

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2016.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Rosanda Škvorc

**POBOLJŠANJE NISKOTEMPERATURNE  
FILTRABILNOSTI SMJESA DIZELSKOG GORIVA  
I BIOBUTANOLA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Ante Jukić

izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, srpanj 2016.

*Ovaj rad izrađen je u suradnji kompanije INA Industrija nafte d.d. i Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.*

*Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Anti Jukiću i izravnom voditelju, asistentu dr. sc. Fabiju Faraguni koji su svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovali ideju i pomogli mi u izradi ovog diplomskog rada. Njihova susretljivost, ljubaznost i znanje omogućili su mi jednostavniji pristup ovoj temi i kvalitetniju izradu diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se pripravnici Dijani Blažek koja je vodila ovu suradnju sa strane Ine i na pomoći pri prikupljanju potrebne dokumentacije za izradu diplomskog rada.*

*Veliko hvala Nataliji Vraneši na pomoći i savjetima pri izvođenju eksperimenata u Centralnom ispitnom laboratoriju Ine d.d.*

*I na kraju, želim zahvaliti svojim roditeljima što su mi omogućili studiranje i što su mi pružali potporu i podršku tijekom studiranja.*

# ***Poboljšanje niskotemperaturne filtrabilnosti smjesa dizelskog goriva i biobutanola***

## **SAŽETAK**

Zbog energijske krize uzrokovane sve manjim konvencionalnim zalihama nafte te emisije stakleničkih plinova i s time povezanog globalnog zagrijavanja javlja se zabrinutost među ljudskom populacijom. Osim toga, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> spojevi i lebdeće čestice potencijalni su uzročnici respiratornih i kardiovaskularnih bolesti. Biobutanol je zamjensko gorivo koje se može proizvesti iz otpadne biomase, ima dobru mješljivost s dizelskim gorivom te se provode istraživanja kako bi ga se što uspješnije ukomponiralo u tržišna motorna goriva.

U ovom radu ispitivana su niskotemperaturna svojstva mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola u udjelima do 10 vol. % bez i uz dodatak polimernih PAMA aditiva. PAMA aditivu sintetiziranom radikalskom kopolimerizacijom određena je konverzija monomera, a svim upotrebljenim aditivima raspodjela molekulskih masa metodom kromatografije na propusnom gelu (GPC) i sastav nuklearnom magnetskom rezonancijom (<sup>1</sup>H NMR). Termogravimetrijskom analizom (TGA) komercijalnih aditiva određen je udio aktivnog polimera u komercijalnoj otopini, na temelju čega su pripravljene vlastite otopine PAMA aditiva. Metodom plinske kromatografije dobivena je raspodjela *n*-parafina u dizelskom gorivu pri čemu se pokazalo da *n*-parafini čine 23,02 mas. % mase ukupnog uzorka. Rezultati ispitivanja niskotemperaturnih svojstava pokazali su da sintetizirani PAMA aditivi nemaju utjecaj na točku filtrabilnosti niti na dizelsko gorivo niti na njegove mješavine s *n*-butanolom, dok je točka tečenja snižena sa -18 °C na -24 °C, odnosno -30 °C. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) istražena je kristalizacija parafina u pripremljenim mješavinama, pri čemu nisu zabilježeni bitni temperaturni pomaci egzotermnih kristalizacijskih odziva.

**Ključne riječi:** biogorivo, biobutanol, *n*-butanol, dizelsko gorivo, mješavine, polimerni aditivi, niskotemperaturna svojstva, filtrabilnost, točka tečenja, kalorimetrija

# ***Improvement of cold filter plugging point of diesel fuel and biobutanol mixtures***

## **SUMMARY**

There is a concern among the human population due to the global warming caused by greenhouse gas emissions and energy crisis because of depleting of conventional oil reserves. Furthermore, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and particulate matter potentially can cause respiratory and cardiovascular diseases. Biobutanol is an alternative fuel that can be produced from waste biomass, has a good miscibility with diesel fuel and many research studies are performed in order to successfully incorporate biobutanol in the motor fuel market.

In this work, the low temperature properties of mixtures of *n*-butanol and diesel fuel in ratios up to 10 vol. % of *n*-butanol, without and with polymeric PAMA additives were investigated. One of PAMA additives was synthesized by radical copolymerization and monomer conversion was determined gravimetrically. For all applied polymeric additives the distribution of molecular weights was determined by the gel permeation chromatography (GPC) and composition by the nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR). PAMA additive solutions were prepared on the base of proportion of active polymer in the commercial additive solutions, which was determined by the thermogravimetric analysis (TGA). Distribution of *n*-paraffins in diesel fuel was obtained by the gas chromatography method (GC) wherein it shown that overall content of *n*-paraffins equal 23.02 wt. %. The results of standard test methods shows that PAMA additives do not have any effect on the cold filter plugging point of diesel fuel or its mixtures with *n*-butanol, while pour point is reduced from -18 °C to -24 °C or -30 °C, respectively. Crystallization of paraffins in prepared mixtures was studied by differential scanning calorimetry (DSC); the significant effects of additives on characteristic temperature values were not recorded.

**Key words:** biofuel, biobutanol, *n*-butanol, diesel fuel, mixtures, polymer additives, low temperature properties, cold filter plugging point, pour point, calorimetry

# SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Dizelsko gorivo	3
2.1.1. Primjenska svojstva dizelskog goriva	4
2.1.2. Niskotemperaturna svojstva dizelskog goriva	6
2.1.3. Kvaliteta dizelskog goriva	7
2.1.4. Aditivi za dizelsko gorivo	8
2.2. Polimeri	10
2.2.1. Povijesni razvoj polimera	11
2.2.2. Proces radikalske polimerizacije	12
2.2.3. Polimerni aditivi za dizelsko gorivo na bazi alkil-metakrilata	14
2.3. Biogoriva	15
2.3.1. Biodizel	16
2.3.2. Butilni alkoholi kao biogoriva	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. Materijali	21
3.2. Priprava mješavina – proces radikalske kopolimerizacije	22
3.3. Priprava mješavina dizelskog goriva i <i>n</i> -butanola	24
3.4. Metode analize	25
3.4.1. Gravimetrijsko određivanje konverzije sintetiziranog polimera	26
3.4.2. Kromatografija na propusnom gelu (GPC)	26
3.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	27
3.4.4. Nuklearna magnetska rezonancija, <sup>1</sup> H NMR	28
3.4.5. Normirana ispitna metoda za određivanje točke filtrabilnosti	29
3.4.6. Normirana ispitna metoda za određivanje točke tečenja	30
3.4.7. Normirana ispitna metoda za određivanje točke zamućenja	30
3.4.8. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	31
3.4.9. Plinska kromatografija (GC)	33
3.4.10. Sveobuhvatna dvodimenzijaska plinska kromatografija (GCxGC)	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. Gravimetrijsko određivanje konverzije	36

4.2. Određivanje raspodjele molekulskih masa	36
4.3. Odeđivanje gubitka mase i toplinske stabilnosti polimera	43
4.4. Određivanje sastava sintetiziranog polimera $^1\text{H}$ NMR spektroskopijom	46
4.5. Ispitivanje utjecaja sintetiziranog PAMA aditiva na niskotemperaturna svojstva mješavina dizelskog goriva (HCU) i <i>n</i> -butanola ( <i>n</i> -B)	52
4.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	55
4.7. Raspodjela parafina	63
5. ZAKLJUČAK	67
6. POPIS SIMBOLA	69
7. LITERATURA	72
8. PRILOZI	74
9. ŽIVOTOPIS	75

## 1. UVOD

Od prapovijesti pa sve do kraja srednjeg vijeka ljudi su najveći dio svojih energijskih potreba podmirivali biomasom. Sredinom 19. stoljeća počinje industrijalizacija i primjena ugljena – prvog fosilnog goriva, kojim se podmirivalo 2/3 energijskih potreba. Između dva svjetska rata počinje masovna upotreba nafte koja tijekom osamdesetih godina 20-tog stoljeća postiže svoj maksimum. Energija i njezina upotreba utječu na okoliš uzrokujući onečišćenja na lokalnoj i globalnoj razini, ali i problem promjene klime.<sup>1</sup>

Posljednjih godina dva su problema stvorila zabrinutost među ljudskom populacijom. Prvi je energetska kriza uzrokovana sve manjim zalihama nafte i naftnih frakcija, dok je drugi problem pitanje zaštite okoliša zbog razvoja stakleničkih plinova i globalnog zagrijavanja. Tehnologije za korištenje obnovljivih izvora i tehnologije za proizvodnju bioenergije brzo se razvijaju kako bi se riješili navedeni problemi.<sup>2</sup>

Dizelovi motori često se koriste u transportu i industriji zbog njihove visoke učinkovitosti, izdržljivosti i ekonomičnosti, no pritom nastaju onečišćivači poput NO<sub>x</sub> spojeva i lebdećih čestica koji mogu biti uzročnici respiratornih i kardiovaskularnih bolesti. Oksigenirana goriva, poput alkohola, mogla bi zamijeniti fosilna goriva i smanjiti koncentraciju lebdećih čestica, NO<sub>x</sub> spojeva i stakleničkih plinova.<sup>3</sup> Osim bioetanola i alkilnih ili metilnih estera repičinog ulja koji se trenutno koriste kao bio komponente transportnih goriva u Europi, mnogo pažnje posvećuje se i istraživanju biobutanola koji proizveden iz otpadne biomase ili neprehrambenih poljoprivrednih proizvoda spada u biogorivo druge generacije.<sup>4</sup> Biobutanol se smatra vrlo konkurentnim biogorivom za upotrebu u motorima s unutarnjim izgaranjem zbog njegovih brojnih prednosti. Ispitivanja su pokazala da *n*-butanol ima potencijala prevladati nedostatke koje imaju niži alkoholi ili biodizel. Butanol se pokazao dobrim izborom kao alternativa za benzinsko ili dizelsko gorivo zbog svojih dobrih karakteristika sagorijevanja, utjecaja na rad motora i sastav ispušnih plinova.<sup>5</sup>

U ovom radu istraživani su polimerni aditivi koji bi poboljšali niskotemperaturna svojstva mješavina *n*-butanola i dizelskog goriva te na taj način omogućili širu primjenu. Polimerni aditiv pripremljen je procesom kopolimerizacije metil-, dodecil-, oktadecil- i dimetilaminoetil-metakrilata uz peroksidni inicijator Trigonox 21 i prijenosnik rasta lanca 1-dodecilmerkaptan. Određeni su konverzija monomera u procesu, sastav polimernih aditiva, te raspodjela molekulskih masa komercijalnih i sintetiziranih aditiva. Termogravimetrijskom analizom određen je udio aktivnog polimera u komercijalnoj otopini kako bi se sintetizirani



polimerni aditiv formulirao što sličnije komercijalnom. Niskotemperaturna svojstva određena su normiranim ispitnim metodama za određivanje točke filtrabilnosti, tečenja i zamućenja, a diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) dobiveni su podaci o entalpijama i faznim prijelazima u mješavinama dizelskog goriva i *n*-butanola bez i sa dodatkom aditiva. Radi utvrđivanja raspodjele *n*-parafina u dizelskom gorivu upotrebljene su plinska kromatografija i sveobuhvatna dvodimenzijska plinska kromatografija.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Dizelsko gorivo

Dizelsko gorivo dobilo je ime po njemačkom inženjeru Rudolfu Dizelu, izumitelju dizelskog motora. Smjesa je petrolejske frakcije i frakcije lakog plinskog ulja vrelišta  $t_v = 160 - 340$  °C te sadržaja ugljikovodika  $C_{15} - C_{25}$ . U dizelskom motoru s unutarnjim izgaranjem do paljenja dolazi samozapaljenjem stlačene smjese goriva i zraka. Prednosti dizelskog motora u odnosu na benzinski motor su bolje iskorištenje goriva, dulji vijek trajanja i niži troškovi održavanja. Nedostaci su skuplja izrada, veća masa, nešto bučniji rad, sporije ubrzanje i neugodan miris ispuha.<sup>6</sup>

Dizelsko gorivo nastaje miješanjem odgovarajućih sastavnica koje se dobivaju u rafinerijama nafte, najviše frakcija primarne destilacije i procesa hidrokrekiranja, a zatim procesa katalitičkog (FCC) i toplinskog krekiranja. Dijeli se prema upotrebi za pogon automobila, teških vozila, traktora, brodskih i željezničkih motora, vojnih vozila i dr. Vrlo je ekonomično i specifična mu je potrošnja 30 – 40 % manja od potrošnje benzinskih motora iste snage.<sup>8</sup>

Dizelska goriva često se dijele na laka dizelska goriva (D1), srednja dizelska goriva (D2) i teška dizelska goriva (D3). U Hrvatskoj su zahtjevi za kvalitetom dizelskog goriva definirani u normi HRN EN 590:2014. U Tablici 1. navedena je ažurirana norma EN 590, a u Tablici 2. dan je pregled općih zahtjeva i ispitnih metoda dizelskog goriva.

Važno je poznavati i destilacijsku krivulju dizelskog goriva (T95) koja ukazuje na količinu goriva koje vrije kod određene temperature. Destilacijska krivulja dijeli se na tri područja:

- početak destilacije koji utječe na start motora i ukazuje na sadržaj lakih destilata
- područje gdje isparava 50 vol. % koje utječe na viskoznost, gustoću i sadržaj srednjih frakcija
- kraj destilacije koji je karakteriziran s T95 i sadržajem teških frakcija

Najveći utjecaj na emisiju ispušnih plinova imaju komponente kraja destilacije. Visoki kraj destilacije utječe na povećanje emisija čađe, dima i neizgorenih čestica.<sup>9</sup>

### 2.1.1. Primjenska svojstva dizelskog goriva

Osnovni zahtjev za gorivo dizelskog motora je da se nakon ubrizgavanja mlaza goriva u dovoljno vreli zrak mora upaliti lako i sa što manjim zakašnjenjem. Sklonost dizelskog goriva zapaljenju iskazuje se cetanskim brojem (CB). Određuje se u normiranim motorima uspoređujući izgaranje s referentnom smjesom ugljikovodika, volumnih udjela lako zapaljivog cetana (CB = 100) i teško zapaljivog  $\alpha$ -metilnaftalena (CB = 0). Cetanski broj uobičajeno se kreće u rasponu 45 – 65. Visoki cetanski broj pokazuje poželjno brzo zapaljenje, a mali cetanski broj zakašnjelo zapaljenje i štetno lupajuće izgaranje.<sup>8</sup>

Ispitivanja cetanskog broja obavljaju se na CFR (engl. The Cooperative Fuel Research) motorima koji se izrađuju prema normi ASTM D909 (DIN EN 25165) ili na BASF motorima izrađenima prema normi DIN 51773. Ispitivanje istog goriva u oba motora pokazalo je da su rezultati cetanskog broja u BASF motoru u prosjeku veći za 1,5 od cetanskog broja u CFR motoru, pa je pri usporedbi dobivenih rezultata potrebno napraviti korekciju za taj iznos. Mjeri se vrijeme između trenutaka koji označavaju početak ubrizgavanja dizelskog goriva i početak njegova zapaljenja. Motor se pušta u rad naizmjenice s referentnim gorivom i s gorivom koje se ispituje.<sup>1</sup>



Slika 1. CFR motor za određivanje cetanskog broja prema normi ASTM D909

Cetanski broj predstavlja volumni postotak cetana u smjesi cetana i  $\alpha$ -metilnaftalena čije se ponašanje u motoru najbolje podudara s ponašanjem ispitivanog dizelskog goriva. 1962. godine  $\alpha$ -metilnaftalen zamijenjen je izocetanom zbog cijene i kemijske nestabilnosti  $\alpha$ -metilnaftalena i lošijeg ponašanja u CFR motoru u odnosu na izocetan.<sup>1</sup>

Cetanski broj se može približno odrediti i izračunom putem empirijskih izraza iz fizikalno – kemijskih svojstava goriva jer ovisi o vrsti prisutnih ugljikovodika. Razmjernan je udjelu *n*-alkana ili *n*-alkilnih skupina u naftenima i aromatima te raste u nizu:

*n*-alkani (+ alkilirani aromati i nafteni) > granati alkani > nafteni > aromati,

pa je ponašanje cetanskog broja približno suprotno od oktanskog broja.

Dizelskim indeksom (DI) može se jednostavnije odrediti kakvoća dizelskog goriva. DI se određuje empirijskim putem iz vrijednosti anilinske točke (A) i gustoće (°API):

$$DI = \frac{A(^{\circ}F) \text{ } ^{\circ}API}{100}$$

Anilinska točka je najniža temperatura mješljivosti smjese jednakih volumena uzorka i anilina. Proizvod s višim udjelom aromatskih ugljikovodika ima nižu vrijednost anilinske točke. U homolognom nizu anilinska točka raste s porastom molekulske mase. Metoda je vrlo prikladna za analizu kakvoće benzina, dizelskog goriva i mineralnog baznog ulja te se često koristi u kombinaciji s drugim fizikalno – kemijskim značajkama za određivanje sadržaja aromatskih ugljikovodika u smjesi.<sup>7</sup>

Gustoća se definira kao masa uzorka u jedinici volumena kod određene temperature, a izražava se u g cm<sup>-3</sup> ili kg m<sup>-3</sup>. Relativna gustoća omjer je mase određenog volumena uzorka i mase istog volumena vode pa je prema tome bezdimenzijska veličina ovisna o temperaturi. Gustoća nafte i naftnih frakcija često se izražava u stupnjevima °API i funkcija je relativne gustoće definirana jednadžbom:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,56/15,56}} - 131,5$$

Kod većine tekućina gustoća se smanjuje porastom temperature. Ovisi i o kemijskom sastavu nafte, ali je kvantitativne ovisnosti teško utvrditi. Poznato je da aromatski spojevi povećavaju gustoću, a povećana koncentracija zasićenih ugljikovodika uzrokuje smanjenje gustoće naftne frakcije.<sup>7</sup>

Kod dizelskog goriva promjene u gustoći uzrokuju promjene u snagi motora, potrošnji goriva i emisiji ispušnih plinova. Da se optimiziraju performanse motora potrebno je definirati minimalna i maksimalna ograničenja gustoće u vrlo uskim područjima. Povećanje gustoće

dizelskog goriva uzrokuje povećanje emisija neizgorenih čestica, povećanje snage motora i smanjenje potrošnje goriva.<sup>9</sup>

Temperatura paljenja (plamište) je najniža temperatura kod koje će se prinošenjem plamena sa strane u određenim uvjetima zapaliti pare sakupljene iznad površine ispitanog uzorka. Plamište je bitna veličina pri određivanju mjera sigurnosti pri smještaju pojedinih naftnih derivata u spremnike i transportu derivata različitim sredstvima (autocisterne, brodovi). Za produkte s točkom paljenja ispod 40 °C potrebna je posebna pažnja pri rukovanju, dok pri plamištu iznad 60 °C ovo svojstvo gubi primarno značenje za sigurnosne svrhe i postaje indirektna mjera općenite kakvoće produkta. Plamište može ukazivati i na moguća onečišćenja naftnim produktima, pa na primjer bitno niža vrijednost točke paljenja mlaznog goriva može ukazivati na onečišćenje benzinom.<sup>9</sup>

Od ostalih primjenskih svojstava treba spomenuti i točku gorenja koja označava temperaturu na koju se u točno definiranim uvjetima mora zagrijati uzorak kako bi mogao kontinuirano gorjeti zapaljen propisanim plamenom, te viskoznost i mazivost.<sup>7,9</sup>

### **2.1.2. Niskotemperaturna svojstva dizelskog goriva**

Dizelsko gorivo sadrži mali udio dugolančanih ugljikovodika koji mogu kristalizirati u vosak na zimskim temperaturama unutar normalnog radnog područja dizelskog motora. Ako su temperature dovoljno niske, kristali voska će aglomerirati i začepiti filter te onemogućiti normalan rad motora.<sup>13</sup>

Među niskotemperaturna svojstva ubrajaju se:

- točka tečenja (Pour Point, PP) - najniža temperatura kod koje medij nastavlja teći kad se hlađenje provodi pod određenim uvjetima. Točkom tečenja mogu se odrediti relativne količine parafina u nafti i naftnim derivatima. Razmjerna je sadržaju parafina – ako je točka tečenja viša sadržaj parafina je viši i obrnuto.<sup>9</sup>
- točka filtrabilnosti (Cold Filter Plugging Point, CFPP) - temperatura kod koje dolazi do začepljenja filtera goriva uslijed kristalizacije pretežito viših ravnolančanih parafinskih ugljikovodika.<sup>9</sup>

- točka zamućenja (Cloud Point, CP) – najviša temperatura pri kojoj dolazi do zamućenja goriva zbog izdvajanja kristala parafina i vode. Daljnjim sniženjem temperature dolazi do kristalizacije pa gorivo gubi na fluidnosti. Kada temperatura padne ispod točke zamućenja parafini se talože u obliku voska i dolazi do čepjenja hladnih vodova goriva i filtera.<sup>13,1</sup>

- operabilnost (Operability, OP) - najniža vrijednost atmosferske temperature pri kojoj se odvija neometani rad dizelskog motora s testnim gorivom.<sup>9</sup>

S obzirom da dizelska goriva na nižim temperaturama mogu postati vrlo viskozna dolazi do značajnog povećanja svih otpora strujanju kroz cjevovode i sve pročistače, pa je potrebna i veća snaga za pogon svih crpki koje osiguravaju protok goriva u cijelom uređaju za napajanje. Dobrim dizelskim gorivom smatra se ono koje ima male promjene u viskoznosti i visoku moć filtracije pri niskim temperaturama.<sup>1</sup>

### 2.1.3. Kvaliteta dizelskog goriva

Kvaliteta goriva za motorna vozila određena je normama koje je objavio CEN (Europski odbor za normizaciju). Prva grupa norma usvojena je od članica EU 1993. Norma značajna za dizelsko gorivo je EN 590 koja se povremeno ažurira u skladu s promjenama u specifikacijama kao što su obvezna smanjenja udjela sumpora. Norma HRN EN 590:2014, Goriva za motorna vozila – Dizelsko gorivo – Zahtjevi i metode ispitivanja opisuje fizikalna svojstva koja mora imati dizelsko gorivo koje se prodaje i isporučuje na tržištima EU, Hrvatske, Islanda, Norveške i Švicarske. Primijenjuje se na dizelsko gorivo namijenjeno vozilima s dizelskim motorom izvedenim za pogon na dizelsko gorivo koje sadrži do 7 % (v/v) metilnih estera masnih kiselina. Norma EN 590 ažurirana je nekoliko puta, sa učincima navedenima u Tablici 1. te općim zahtjevima i ispitnim metodama za dizelsko gorivo u Tablici 2.<sup>14</sup>

Tablica 1. Ažurirana norma EN 590

<b>Norma</b>	<b>Datum</b>	<b>Udio sumpora</b>	<b>Cetanski broj</b>
Euro 1	1. siječanj 1993.	max. 0,200 mas. %	min. 49
Euro 2	1. siječanj 1996.	max. 0,050 mas. %	min. 49
Euro 3	1. siječanj 2001.	max. 0,035 mas. %	min. 51
Euro 4	1. siječanj 2006.	max. 0,005 mas. %	min. 51

Euro 5	1. siječanj 2009	max. 0,001 mas. %	min. 51
Euro 6	1. siječanj 2014		

Tablica 2. Pregled općih zahtjeva i ispitne metode dizelskog goriva

Značajke kakvoće	Jedinica	Granična vrijednost		Metode ispitivanja
		najmanje	najviše	
cetanski broj		51,0	-	HRN EN ISO 5165
gustoća pri 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	-	845,0	HRN EN ISO 3675, ASTM D 4052
destilacija:				HRN EN ISO 3405,
95 % (v/v) predestiliranog	°C	-	360	ASTM D 86
količina policikličkih aromatskih ugljikovodika	% m/m	-	11	HRN EN 12916
količina sumpora	mg/kg	-	10	HRN EN ISO 20846, HRN EN ISO 20884
količina vode	mg/kg	-	200	HRN EN ISO 12937
točka filtrabilnosti za razdoblje:	°C			HRN EN 116, ASTM D 6371
- Od 16.4. do 30.9.		-	0	
- Od 1.10. do 15.11.		-	-10	
- Od 1.3. do 15.4.		-	-10	
- Od 16.11. do 29.2.		-	-15	
mazivost (wsd 1,4) na 60 °C		-	460	HRN EN ISO 12156-1

#### 2.1.4. Aditivi za dizelsko gorivo

Dizelsko gorivo je rafinirano pa niskotemperaturna svojstva moraju odgovarati mjestu i godišnjem dobu u kojem se koristi. Kod niskih temperatura vanjskog zraka temperatura pri kraju takta kompresije u trenutku ubrizgavanja goriva može biti ispod temperature njegova samozapaljenja. Tome može pridonijeti i eventualno postojanje lakohlapljivih komponenti koje prilikom ubrizgavanja isparavaju te troše unutarnju energiju komprimiranog zraka i dodatno mu snižavaju temperaturu pri kraju takta kompresije. Niskotemperaturna svojstva

moгу se poboljšati proizvodnjom goriva s manje parafinskih sastavnica, ekstrakcijom parafina iz goriva, dodavanjem lakših frakcija u dizelsko gorivo. Najpopularniji način rješavanja problema niskotemperaturnih svojstava je ugradnja opreme za zagrijavanje uređaja za napajanje gorivom ili dodatkom aditiva koji pospješuju fluidnost goriva.<sup>1, 12, 15</sup>

Aditivi kojima se poboljšavaju normirana i primjenska svojstva dizelskog goriva:

- antioksidanti suzbijaju kemijske reakcije nezasićenih ugljikovodika u dizelskom gorivu s kisikom iz zraka. Posljedica njihova djelovanja je dugotrajno održavanje radnih svojstava goriva, po mogućnosti kod pohrane. Obično se primjenjuju alkilfenoli, aromatski amini i alkilno supstituirani aromatski amini.
- inhibitori korozije svojim polarnim dijelovima molekula prekrivaju metalnu površinu i tako priječe njezin doticaj s vodom i zrakom koji mogu izazvati njezinu koroziju. Izvori vlage u dizelskom gorivu su neki tehnološki postupci. Organske kiseline i njihovi aminski derivati koriste se kao inhibitori korozije.
- sredstva za deemulgiranje ubrzavaju odjeljivanje vode iz dizelskoga goriva. Učinak je osobito važan kod dizelskog goriva zimskog reza jer kod pada temperature okoliša otopljena voda stvara mikro kristaliće leda koji djeluju kao kristalne jezgre parafinske kristalizacije te dolazi do pogoršanja svojstava hladnog tečenja do mjere da se smanjuje učinak poboljšivača tečenja i disperzanta parafina.
- poboljšivači cetanskog broja poboljšavaju i brzinu te cjelovitost izgaranja, sastav ispušnih plinova, a ujedno smanjuju i buku motora. Kao poboljšivači cetanskog broja koriste se isključivo alkilni nitrati.
- depresanti ili poboljšivači tečenja srednjih destilata, MDFI, snižavaju tecište i točku začepjenja hladnog filtra dizelskih goriva te ograničavaju rast parafinskih kristala. Obično se koriste kopolimeri alkena s alkilnim esterima nižih organskih kiselina poput octene ili propionske.
- aditiv protiv taloženja parafina, WASA, raspršuje stvorene parafinske kristale i sprječava njihovo taloženje na dnu spremnika s gorivom. Uporabom WASE moguće je povećati učinak depresantskog aditiva pa ih se u pravilu koristi zajedno.
- detergentske sapnice za ubrizgavanje i održavaju ih čistima. Sapnice su izložene visokim temperaturama i tlakovima pa bi bez detergentske bile onečišćene smolastim talogom. Onečišćene sapnice ne raspršuju gorivo ispravno pa se sastav ispušnih plinova pogoršava, raste potrošnja goriva te dolazi do problema s hladnim pokretanjem motora.



- aditiv za mazivost poboljšava maziva svojstva dizelskog goriva. U slučaju da dizelsko gorivo sadrži do 5 % vol. metil estera masnih kiselina (FAME) primjena aditiva za mazivost nije potrebna.
- aditiv protiv pjenjenja smanjuje pjenjenje dizelskog goriva, posebice kod točenja na crpkama velikog protoka. Stvaranje pjene produljuje vrijeme uzimanja goriva i ugrožava okoliš.
- antistatički aditivi poboljšavaju svojstva vozivosti dizelskog goriva. Dodatno se smanjuje opasnost stvaranja statičkog elektriciteta i mogućnost eksplozije pri crpljenju dizelskog goriva iz cisterni.<sup>16</sup>

## 2.2. Polimeri

Naziv polimer grčkog je podrijetla, nastao od dvije riječi, poli (grč. πολυ) i meros (grč. μέρος), a prvi ga je upotrijebio Jöns Jakob Berzelius 1833. nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednak sastav, a razlikuju se po molekulskoj masi. Danas se pod pojmom polimer podrazumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule. Prvu reakciju polimerizacije u laboratoriju proveo je berlinski apotekar Eduard Simon 1839. kada je zagrijavanjem uljaste tekućine nastale destilacijom prirodnog balzama, storaksa, koju je nazvao stirolom, dobio krutu, prozirnu masu. Na temelju tog opisa francuski je kemičar Marcelin Berthelot 1866. reakciju nastajanja velike, asocirane molekule od većeg broja manjih molekula nazvao reakcijom polimerizacije.

Polimeri služe kao zamjena za uobičajene materijale, metale, drvo, keramiku i staklo, a njihov nagli razvoj ubrzao je napredak mnogih područja ljudske djelatnosti, pa se polimere može nazvati i novim materijalima.<sup>10</sup>

Polimeri se razvrstavaju na nekoliko načina i skupina:

### 1. Prema podrijetlu:

- A. prirodni polimeri: celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri (biopolimeri su prirodni polimeri od kojih su izgrađeni živi organizmi, prije svega bjelančevine, nukleinske kiseline, polisaharidi, hormoni i sl.)<sup>10</sup>
- B. sintetski polimeri:
  - a) prema reakcijskom mehanizmu nastajanja – stupnjeviti, lančani
  - b) prema vrsti ponavljanjih jedinica – homopolimeri, kopolimeri

c) prema oblicima makromolekula – linearne, granate, umrežene, trodimenzijske<sup>10</sup>

## 2. Prema primjenskim svojstvima

- poliplasti – plastomeri i duromeri
- elastomeri
- vlakna
- premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri<sup>10</sup>

### 2.2.1. Povijesni razvoj polimera

Prirodni polimeri primjenjuju se od postanka ljudskog roda za hranu, odjeću, obuću, ogrjev i konstrukcijske materijale, u obliku škroba, celuloze, vune, kože, pamuka, prirodnog kaučuka i smola. Od druge polovice 19. stoljeća počinju se proizvoditi i upotrebljavati modificirani i potpuno sintetski polimeri.

Godišnja proizvodnja polimera danas se kreće oko 250 milijuna tona, a predviđeni rast je na više od 300 milijuna do 2020. godine. Danas se količinski najviše proizvode polietilen, polipropilen, poli(vinil-klorid) i polistiren koji su u ukupnoj proizvodnji zastupljeni s oko 60 %.

Charles Goodyear 1839. godine je otkrio proces vulkanizacije, postupak kojim se zagrijavanjem prirodnog kaučuka s manjom količinom sumpora dobiva guma, materijal velike elastičnosti i dobrih drugih mehaničkih svojstava te male osjetljivosti na toplinske promjene. Alexander Parkins, engleski kemičar, 1846. godine proveo je proces vulkanizacije pri sobnoj temperaturi, tzv. hladni postupak, uz sumporov klorid. Navedeni postupci i danas su osnovni postupci brojnih procesa vulkanizacije kaučuka.

Prvi sintetski kaučuk, iako lošijih svojstava od prirodnog, bio je poli(2,3-dimetilbutadien), proizveden u Njemačkoj tijekom Prvog svjetskog rata. Nakon njega proizveden je polibutadien dobiven polimerizacijom butadiena uz natrij kao inicijator, pa je nazvan Buna kaučuk.

Leo Henrik Baekeland, belgijski kemičar, 1907. godine proizveo je u SAD-u potpuno sintetski polimer reakcijom fenola i formaldehida. Taj se materijal i danas koristi pod nazivom bakelit.

Zahvaljujućim opsežnim istraživanjima proizveli su se danas vrlo poznati i korišteni polimeri poput poli(metil-metakrilata), komercijalnog naziva Plexiglas™, polistirena, polietilena, polipropilena, polibutena, poli(vinil-klorida), poli(tetrafluoretilena) poznatijeg kao Teflon™, poli(heksametilen-adipamida) komercijalnog naziva Nylon™.

Prva proizvodnja polimera, i to bakelita, u Hrvatskoj je započela 1945. godine u tvornici Chromos, Zagreb. Polistiren se počeo proizvoditi 1961. također u tvornici Chromos, Zagreb, a od 1963. proizvodio se u većim postrojenjima OKI-ja, Zagreb. Prvo postrojenje za proizvodnju polietilena niske gustoće proradilo je 1964. u Organskoj kemijskoj industriji, danas Polimeri d.o.o., Zagreb. Vinil-klorid i poli(vinil-klorid) kod nas su se počeli proizvoditi 1950. u Kaštel Sućurcu.<sup>10</sup>

### **2.2.2. Proces radikalne polimerizacije**

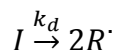
Polimeri se dobivaju sintetskim metodama procesom polimerizacije i u manjoj mjeri kemijskim modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj niskomolekulni spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim kemijskim vezama preko funkcionalnih skupina, tvore makromolekule. Reakcijom istovrsnih monomera nastaju homopolimeri, dok se polimeri koji sadrže ponavljane strukturne jedinice od dva ili više monomera nazivaju kopolimerima.

Do reakcije polimerizacije dolazi samo pri određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima. Prema mehanizmu i kinetici reakcije razvrstavaju se u stupnjevite i lančane polimerizacije. Kao i sve druge kemijske reakcije prikazane stehiometrijskim udjelom reaktanata reakcija polimerizacije je samo ukupna reakcija cijelog niza pojedinačnih reakcija.

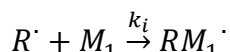
Procesima radikalne polimerizacije danas se proizvodi više od 60 % ukupne količine sintetskih polimera, odnosno 75 % plastomernih materijala. Radikalne polimerizacije imaju određenih prednosti u odnosu prema drugim reakcijama polimerizacije: kinetika procesa dobro je definirana i temelji se na klasičnim postavkama kinetike lančanih reakcija, proces polimerizacije lako se provodi i u vodenom mediju jer slobodni radikali ni u kojem obliku ne reagiraju s molekulama vode. Radikalne polimerizacije odvijaju se u tri koraka: inicijacija, propagacija, terminacija.

a) inicijacija – početak ili inicijacija je prvi stupanj u reakciji polimerizacije. Dolazi do reakcije između primarnog radikala i monomerne jedinice, a uključuje i reakciju nastajanja početnog, primarnog radikala. Inicijacija reakcije polimerizacije sastoji se od dva stupnja:

- I. homolitičko razlaganje ili dekompozicija inicijatora (I), njegovim zagrijavanjem uz nastajanje dvaju primarnih radikala ( $R^\cdot$ ), odgovarajuće konstante brzine reakcije ( $k_d$ ):

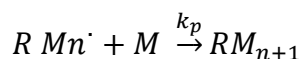


- II. reakcija adicije primarnog radikala na monomer (M), konstantom brzine reakcije, ( $k_i$ ), uz nastajanje novog radikala ( $RM_1^\cdot$ ):



Inicijatori su kemijski spojevi relativno male energije disocijacije koja iznosi 120 – 170 kJ mol<sup>-1</sup> pa se pod uvjetima procesa polimerizacije, toplinski, homolitički razlažu uz stvaranje slobodnih radikala. Neki od važnijih inicijatora slobodno-radikalnih reakcija razvrstani su u skupine peroksida, hidroperoksida, perestera i alifatskih azospojeva.

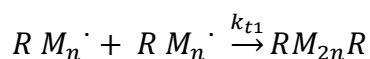
b) propagacija ili reakcija rasta lančane reakcije sastoji se od uzastopne adicije velikog broja molekula monomera u kojoj su međuprodukti uvijek makromolekulni radikali ( $RM^\cdot$ ), uz konstantnu brzinu reakcije,  $k_p$ :



Općenito vrijedi da je konstanta brzine propagacije neovisna o duljini propagirajućeg lanca i za većinu monomera iznosi 10<sup>2</sup> – 10<sup>4</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Reakcija propagacije je vrlo brza jer za razliku od stupnjevitih polimerizacija ne uključuje reakcije između reaktivnih skupina već samo pomak elektrona.

c) terminacija ili reakcija zaustavljanja rasta makromolekula posljednji je korak u procesu radikalske polimerizacije. Povećanjem koncentracije makroradikala tijekom ukupne reakcije polimerizacije dolazi do bimolekulnih reakcija nastalih radikala i na taj način se zaustavlja rast lančanih makromolekula. Reakcije lančane polimerizacije mogu se zaustaviti na dva načina:

- I. povezivanjem makroradikala:



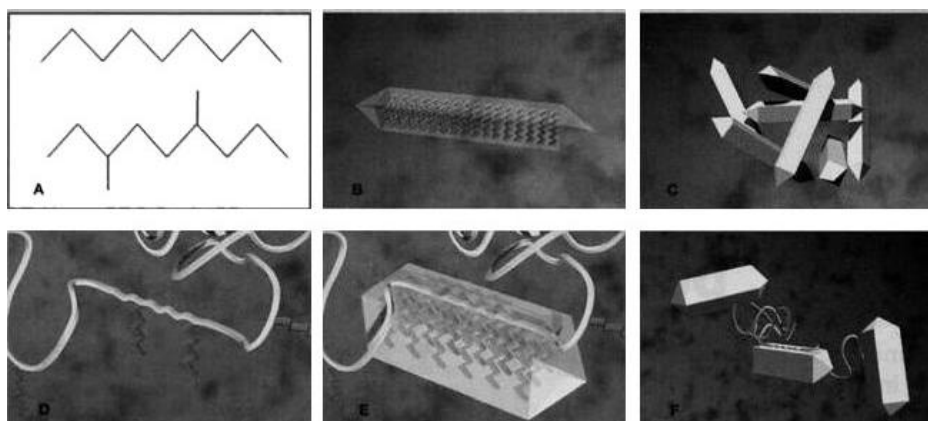
II. prijenosom (disproporcioniranjem) makromolekula:



Udio pojedine reakcije u ukupnoj terminaciji ovisi o vrsti makromolekula i uvjetima procesa. Terminacija se pretežno odvija reakcijom kombinacije, a udio reakcije disproporcioniranja raste porastom steričkih smetnji približavanja makroradikala i povećanjem broja  $\beta$ -vodikovih atoma. Stupanj polimerizacije dobivenog polimera u reakciji terminacije rekombinacijom dvostruko je veći od stupnja polimerizacije polimera dobivenog reakcijom terminacije disproporcioniranjem.<sup>10, 12</sup>

### 2.2.3. Polimerni aditivi za dizelsko gorivo na bazi alkil-metakrilata

Niskotemperaturna svojstva tečenja, temperature tečenja i reološke veličine mogu se poboljšati dodavanjem polimernih aditiva različite strukture i svojstava. Iako se u novije vrijeme navodi da mehanizam djelovanja aditiva za poboljšanje tečenja nije sasvim razjašnjen, prevladava stajalište da polimer kokristalizira s *n*-parafinskim sastojkom u mediju pri čemu mijenjaju oblik i dimenzije parafinskih kristala. Polimerni aditivi najčešće su polimeri koji, vezani na rastući kristal parafina, steričkim silama sprječavaju rast kristala što rezultira nastajanjem manjih kristala u obliku kuglica ili dendrita. Na Slici 2. shematski je prikazan mehanizam utjecaja polimernih aditiva.<sup>17</sup>



Slika 2. Mehanizam modificiranja parafinskih kristala

Molekule parafina (2a) pri kristalizaciji pokazuju sklonost stvaranju igličastih kristala (2b) koji stvaraju veće nakupine ili gel (2c). Polimerni aditiv, dijelom molekule koji je sličan molekulama parafina (2d) kokristalizira s parafinskim voskom (2e) i steričkim smetnjama

sprječava nastajanje velikih kristala ili gela. Polarni dio molekule, odbojnim silama na granici faza, također inhibira rast kristala.

Krajem 60-tih godina prošlog stoljeća Shell je patentom zaštitio izum za proizvodnju češljastih polimera, aditiva za poboljšanje reoloških svojstava nafte i derivata, koji sadrže dugolančane ugljikovodike u glavnom i bočnom lancu. Od tada su provedena brojna istraživanja kako bi se poboljšala djelotvornost aditiva. Pokazalo se da metakrilatni polimeri zajedno sa kopolimerima etilen/vinil-acetata spadaju u najbolje aditive za poboljšanje tečenja i najčešće se primjenjuju. Djelotvornost im ovisi o duljini alkilnog segmenta u glavnom i bočnom lancu, o polarnosti molekule, strukturi i sastavu kopolimera, molekulskoj masi te udjelu i raspodjeli *n*-parafina u nafti i naftnim derivatima. Ispitivanja su pokazala da djelotvornost aditiva na bazi poli(alkil-akrilata) ovisi o duljini lanca *n*-parafina, molekulskoj masi i raspodjeli molekulskih masa aditiva.<sup>12, 17</sup>

### 2.3. Biogoriva

Dostupnost i zalihe fosilnih goriva smanjuju se. Osim toga, crpljenje nafte je težak i skup proces što dodatno povećava cijenu fosilnih goriva. Upravo zbog tog razloga, te zbog smanjenja emisije CO<sub>2</sub> popularna postaju biogoriva. Biogoriva su tekuća ili plinska goriva koja mogu biti proizvedena iz biljaka ili industrijskog, poljoprivrednog otpada te otpada iz domaćinstva. Najčešće korištenim biogorivima smatraju se bioetanol i biodizel.<sup>18</sup>

Tri su generacije biogoriva:

- prvu generaciju čine biogoriva proizvedena izravno iz prehrambenih usjeva, odnosno iz škroba, šećera, životinjskih masti i biljnih ulja dobivenih iz prehrambenih usjeva. Najčešće korišteni su usjevi kukuruza, pšenice i šećerne trske. U prvu generaciju biogoriva spadaju biodizel, bioplin i bioetanol.
- biogoriva druge generacije dobivaju se preradom poljoprivrednog i šumskog otpada pa bi biogoriva ove generacije bitno mogla smanjiti emisiju CO<sub>2</sub>, a da se pritom za proizvodnju ne koriste izvori hrane. Biogoriva druge generacije koja se trenutno proizvode su biovodik, bio-dimetileter (bio-DME), biometanol, dimetilformamid (DMF), HTU dizel (Hydrothermalupgrading diesel), Fischer-Tropschov dizel i mješavine alkohola.

- treću generaciju biogoriva čine biogoriva proizvedena iz algi. Istraživanja su pokazala da alge daju veće prinose u odnosu na druge sirovine. Prednost korištenja algi je i što se mogu uzgajati na otvorenim poljima, u fotobioreaktorima te u zatvorenom sustavu. Jedini nedostatak korištenja algi je što su potrebne velike količine vode, dušika i fosfora za njihov uzgoj.

Kao prednosti biogoriva ističu se ukupni troškovi te se lakše dolazi do sirovine iz koje se dobiva biogorivo. Pružaju veću ekonomsku sigurnost pošto mnoge države nemaju velike naftne rezerve i smanjuju ovisnost o uveznoj nafti. Biogoriva uzrokuju manje onečišćenja, oslobađaju niže razine CO<sub>2</sub> i drugih emisija.

Kao nedostaci se navode visoki troškovi proizvodnje, a osim toga nastaju i industrijska onečišćenja te se troše velike količine vode. Uzgoj iste kulture na istom području uzrokuje smanjenje koncentracije minerala i ostalih nutrijenata što bi se moglo izbjeći naizmjeničnim sijanjem različitih kultura. S obzirom da se biogorivo proizvodi i od žitarica ti usjevi se trebaju gnojiti kako bi dali veće prinose. Međutim, korištenje gnojiva može prouzročiti onečišćenje okoliša jer sadrži dušik i fosfor koji ispiranjem mogu dospjeti u podzemne vode ili u okolna jezera, rijeke. Većina kultura korištenih za biogoriva koriste se i kao prehrambene kulture, pa može doći do pomanjkanja poljoprivrednog prostora koji bi se koristio za proizvodnju prehrambenih usjeva.<sup>19</sup>

### **2.3.1. Biodizel**

Ideja o primjeni biljnih ulja za pogon motora s unutarnjim izgaranjem vrlo je stara i povezana je s tvorcem dizelskih motora, Rudolfom Dieslom. 1900. godine je demonstrirao rad dizelskog motora pogonjenog uljem kikirikija. No, tadašnja niska cijena nafte i tehnološki napredak u njezinoj preradi doveli su do toga da se ideja i primjena nefosilnih biljnih ulja odgodi.<sup>13</sup>

Biodizel je komercijalni naziv za metilni ester proizveden iz ulja uljarica ili ulja animalnog podrijetla, kakvoće mineralnog dizelskog goriva, a koristi se kao biogorivo. To je obnovljivo i biorazgradivo gorivo koje se dobiva iz biljnih ulja, životinjskih masti i recikliranog otpadnog jestivog ulja. Pripada skupini srednje dugih derivata (C<sub>16</sub> – C<sub>18</sub>) lančanih masnih kiselina i pokazuje strukturnu sličnost s molekulama mineralnog dizelskog goriva. Usporedba svojstava mineralnog dizela i biodizela dana je u Tablici 3.<sup>1</sup>

Tablica 3. Usporedba svojstava dizela i biodizela

Svojstvo	Dizel (EN 590)	Biodizel (prEN 14214)
ugljik (% mase)	85 - 87	77
vodik (% mase)	15 - 13	12
kisik (% mase)	0	11
sumpor (mg/kg)	do 10	do 10
pepeo (mg/kg)	do 0,01	do 0,02
voda (mg/kg)	do 200	do 500
stehiomatrijska količina zraka (kg zraka/kg goriva)	14,4	12,8
gustoća (kg/m <sup>3</sup> ) pri 15 °C	820 - 845	860 – 900
masena ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	42,50	37,10
volumna ogrjevna vrijednost (mJ/dm <sup>3</sup> )	35,36	32,65
ogrjevna vrijednost smjese (kJ/m <sup>3</sup> ) pri 0 °C i 1 bar	3813	3775
početak isparavanja (°C)	~ 180	~ 320
kraj isparavanja (°C)	~ 350	~ 360
cetanski broj	iznad 51	iznad 51
kinematička viskoznoost (mm <sup>2</sup> /s) pri 40 °C	2 do 4,5	3,5 do 5
temperatura stinjanja (°C)	+5 do -20	+5 do -20
plamište (°C)	iznad 55	iznad 101

Današnji dizelski motori uz male preinake mogu raditi s većinom ulja i naftnih derivata. Velika prednost biodizela jest izuzetno nizak sadržaj sumpora koji u gorivu inače povećava emisiju krutih čestica, CH, NO<sub>x</sub> i CO. Sumpor može oštetiti i pročištače za hvatanje i izgaranje čestica iz dizelskog motora, no s druge strane sumporovi spojevi daju mazivost potrebnu za podmazivanje visokotlačnih pumpi za ubrizgavanje. Biodizel izvrsno podmazuje, pa je već 0,4 vol. % biodizela u mineralnom dizelskom gorivu dovoljno za minimalnu propisanu mazivost. U dizelskim motorima biodizel se može koristiti kao dodatak konvencionalnom dizelskom gorivu ili kao čisti biodizel.<sup>1</sup>



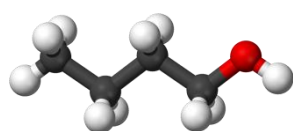
Biodizel je prvo i za sada jedino nekonvencionalno gorivo koje je prošlo kompletnu procjenu emisije ispušnih plinova i potencijalnih zdravstvenih rizika prema programu agencije EPA.<sup>13</sup>

Pri pogonu biodizelom dolazi do onečišćenja ulja za podmazivanje motora pa je potrebno češće mijenjati ulje i pročištač ulja za podmazivanje motora. Razlog tome je što nakon ubrizgavanja goriva u cilindar dio fino raspršenih kapljica biodizela ne stigne ispariti, nego dospijeva na stjenke cilindra u području klipnih prstenova.<sup>13</sup>

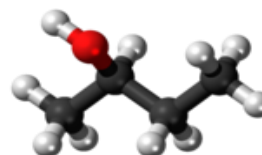
Najveći europski proizvođači biodizela su Austrija, Francuska, Njemačka, Italija, Španjolska i Švedska. U Hrvatskoj se proizvodnjom biodizela bave tvrtke Vitrex d.o.o. iz Virovitice i Biodizel Vukovar d.o.o.<sup>1</sup>

### 2.3.2. Butilni alkoholi kao biogoriva

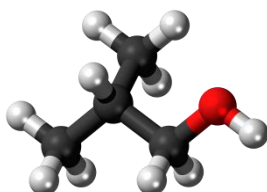
Vrlo konkurentnim biogorivom za motore s unutarnjim izgaranjem smatra se butanol. Butanol ( $C_4H_{10}O$ ) je alkohol sa četiri ugljikova atoma, zapaljiv i bezbojan. Može se miješati sa etanolom, eterom ili drugim organskim otapalima. Butanol ima veći sadržaj kisika od biodizela čime bi se mogao smanjiti udio nastale čađe. Jedan od nedostataka butanola je niži prinos pri proizvodnji u odnosu na etanol pri ABE (Aceton-Butanol-Etanol) fermentaciji.<sup>5</sup> Postoje četiri izomera butanola (Slika 2.) od kojih se svi osim *n*-butanola mogu proizvesti različitim metodama iz fosilnih sirovina, a jedino se *n*-butanol može dobiti i iz biomase.<sup>2</sup>



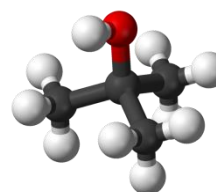
*n*-butanol



2-butanol



*izo*-butanol



*terc*-butanol

Slika 2. Izomeri butanola

U Tablici 4. navedena su svojstva i primjena izomera butanola

Tablica 4. Svojstva i primjena izomera butanola

Svojstvo	<i>n</i> -butanol	2-butanol	<i>izo</i> -butanol	<i>terc</i> -butanol
gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	0,81	0,806	0,802	0,789
vrelište (°C)	118	99,5	108	82,4
talište (°C)	-90	-115	-108	25-26
indeks refrakcije	1,399	1,3978	1,3959	1,3878
plamište (°C)	35	22-27	28	11
primjena	otapalo za boje i smole, za poboljšanje plastičnih svojstava materijala, kemijski intermedijer za butilne estere etere, u kozmetici	otapalo, kemijski intermedijer za butanon, odstranjivač boje, parfemi, umjetne arome	otapalo i aditiv u bojama, aditiv benzinu, odstranjivač boje, sastojak tinte	otapalo, odstranjivač boje, aditiv benzinu za povećanje OB i kao oksigenat, intermedijer za MTBE, ETBE, TBHP

Svojstva navedena u Tablici 5. pokazuju da *n*-butanol ima potencijal savladati nedostatke koje imaju niži alkoholi. Kod homogenog kompresijskog paljenja mješavina dizela i butanola povećana je ogrjevnost vrijednost goriva. *N*-butanol ima četiri C atoma, duplo više nego etanol i sadrži 25 % više energije zbog čega će biti manja potrošnja goriva. Povećanjem broja C atoma snižava se isparljivost pa *n*-butanol ima manju tendenciju kavitaciji što može umanjiti potrebu za posebnim mješavinama goriva tijekom ljetnog i zimskog perioda. Temperatura isparavanja butanola manja je u odnosu na temperaturu isparavanja etanola, pa je pokretanje motora lakše u hladnijem periodu. Što više ugljikovih atoma alkohol sadrži, lakše se miješa sa dizelskim gorivom. *N*-butanol ima dobru mješljivost i sa dizelom i sa benzinom. Kada je potrebno povećati viskoznost, umjesto nižih alkohola dodaje se butanol. Kinematička viskoznost butanola nekoliko je puta veća od benzina i približno iste vrijednosti kao kod dizela, pa neće uzrokovati potencijalne probleme u sustavu motora, odnosno u pumpi za gorivo. Butanol je manje korozivan i bolje podnosi moguće onečišćenje vodom te je pogodniji

za distribuciju postojećim cjevovodima. U mješavinama sa dizelskim gorivom manja je mogućnost da dođe do separacije faza jer bolje podnosi vodu nego primjerice etanol.<sup>5, 20</sup>

Tablica 5. Usporedba svojstava dizelskog goriva i *n*-butanola

SVOJSTVO	dizel	<i>n</i> -butanol
cetanski broj	40 - 55	96
sadržaj kisika (% mase)		21,6
gustoća (g/mL) pri 20 °C	0,82 – 0,86	0,808
temperatura samozapaljenja (°C)	~ 210	385
temperatura paljenja (°C) sa zatvorenim poklopcem	65 - 88	35
donja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	42,5	33,1
vrelište (°C)	180 - 370	117,7
stehiometrijski odnos	14,3	11,21
latentna toplota (kJ/kg) pri 25 °C	270	582
granice zapaljivosti (% vol.)	1,5 – 7,6	1,4 – 11,2
tlak zasićenja (kPa) pri 38 °C	1,86	2,27
viskoznost (mm <sup>2</sup> /s) pri 40 °C	1,9 – 4,1	2,63

*N*-butanol se može proizvesti iz biomase (biobutanol) ili iz fosilnih goriva (petro-butanol), no i biobutanol i petro-butanol imaju ista kemijska svojstva.<sup>5</sup>

Faktori poput nesigurne cijene nafte, emisija stakleničkih plinova i potrebe za povećanom energetsom sigurnošću i raznolikošću potaknuli su razvoj biogoriva te su pokrenuta istraživanja *n*-butanola kao alternativnog biogoriva u kojima su se ispitivala svojstva mješavina butanola i dizela.<sup>5</sup> Pokazalo se da se u nemodificiranom 4 - taktnom motoru s izgaranjem može koristiti 100 % butanol, a u dizelskom motoru mješavina dizela i butanola u omjeru 70:30. Biobutanol je bez sumnje odličan kandidat za zamjenu već poprilično iscrpljenih fosilnih izvora energije.<sup>2</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

Za provedbu eksperimenata korišteni su *n*-butanol (Gram – mol), dizelsko gorivo za prijelazno klimatsko razdoblje, sintetizirani poli(alkil-metakrilat) aditivi d-PAMA i 2-PAMA, te komercijalni aditivi CP 7870 C – MDFI, Keroflux 150c, Keroflux 6170 i Keroflux 6180. Dizelsko gorivo proizvedeno je 12.1.2016. procesom hidrokreiranja plinskog ulja (HCU). Značajke dizelskog goriva navedene su u Tablici 6.

Tablica 6. Značajke dizelskog goriva dobivenog procesom hidrokreiranja

Svojstvo	Dizelsko gorivo
cetanski broj	>51,0
cetanski indeks	≥46,0
gustoća, kg/m <sup>3</sup>	820,0 – 845,0
sadržaj poliaromatskih ugljikovodika, % mas.	≤8,0
količina sumpora, mg/kg	≤10,0
točka paljenja, °C	>55
količina koksnoeg ostatka, % mas.	≤0,3
količina pepela	≤0,010
količina vode, mg/kg	≤200
količina ukupnih onečišćenja, mg/kg	≤24
količina metilnih estera masnih kiselina (FAME), % vol.	<7
mazivost	≤460
viskoznost na 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	2,00 – 4,50
količina predestiliranog do 250 °C, % vol.	42,4
količina predestiliranog do 350 °C, % vol.	94,4
95%. vol na °C	≤360,0

Značajke *n*-butanola proizvođača Gram – mol d.o.o., Zagreb korištenog u analizama dane su u Tablici 7.

Tablica 7. Značajke *n*-butanola

Svojstva	<i>n</i> -butanol
molekulska masa, g/mol	74,12
talište, °C	-89,5
plamište, °C	36 – 38
područje vrenja pri 1,013 hPa, °C	116 - 118
tlak para pri 25 °C, mmHg	7,024

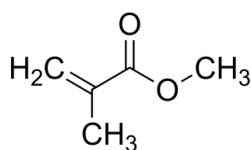
U eksperimentalnom radu korišteni su komercijalni aditivi CP 7870 C-MDFI, Keroflux 150c, Keroflux 6170 te Keroflux 6180 kako bi se napravila usporedba sa sintetiziranim PAMA aditivom. Komercijalni Keroflux aditivi su aditivi koji poboljšavaju niskotemperaturna svojstva srednjih destilata. Keroflux aditivi pružaju dizelskom gorivu otpornost na smrzavanje.<sup>21</sup>

Sintetizirani PAMA aditivi koriste se kako bi se poboljšala niskotemperaturna svojstva sniženjem tečišta te poboljšao indeks viskoznosti mazivih baznih ulja. Korištena su ukupno 4 PAMA aditiva - jedan sintetiziran u ovom radu dok su ostala tri sintetizirana ranije.

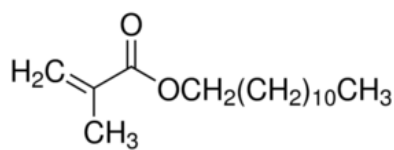
### 3.2. Priprava polimera – proces radikalske kopolimerizacije

Monomeri korišteni u sintezi PAMA polimera:

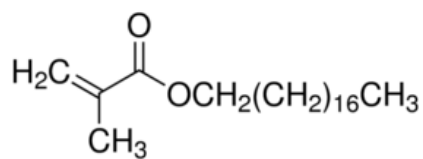
- metil-metakrilat ( $T_v = 100\text{ °C}$ ,  $T_t = -48\text{ °C}$ ,  $M = 100,1\text{ g mol}^{-1}$ )
- dodecil-metakrilat ( $T_v > 300\text{ °C}$ ,  $T_t = -22\text{ °C}$ ,  $M = 254,4\text{ g mol}^{-1}$ )
- oktadecil-metakrilat ( $T_v > 300\text{ °C}$ ,  $T_t = 14\text{ °C}$ ,  $M = 338,6\text{ g mol}^{-1}$ )
- dimetilaminoetil-metakrilat ( $T_v = 182 - 192\text{ °C}$ ,  $T_t = -30\text{ °C}$ ,  $M = 157,22\text{ g mol}^{-1}$ )



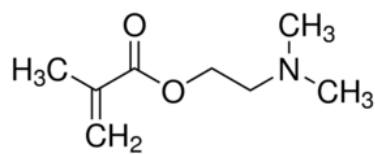
metil-metakrilat



dodecil-metakrilat



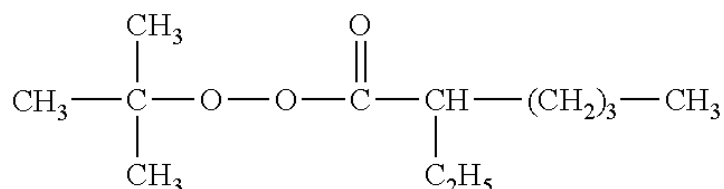
oktadecil-metakrilat



dimetilaminoetil-metakrilat

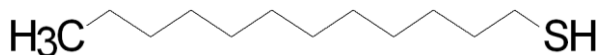
Slika 3. Kemijske strukture metil-metakrilata (MMA), dodecil-metakrilata (DDMA), oktadecil-metakrilata (ODMA) i dimetilaminoetil-metakrilata (DMAEM)

Kao inicijator polimerizacije korišten je monofunkcionalni peroksidni inicijator Trigonox 21 (70 % otopina,  $M = 216,3 \text{ g mol}^{-1}$ ), odnosno *tert*-butil peroksi-2-etilheksanoat, proizvođača AkzoNobel, Nizozemska.



Slika 4. Kemijska struktura inicijatora Trigonox-a 21

Otapalo u kojem se provodila reakcija polimerizacije je toluen (Lach:ner,  $T_v = 112 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a metanol (Sigma-Aldrich,  $T_v = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se koristio kao neotapalo za pretaloživanje polimera. Kao prijenosnik rasta lanca korišten je 1-dodecilmerkaptan (Acros Organics,  $T_v = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



Slika 5. Kemijska struktura prijenosnika rasta lanca 1-dodecilmerkaptana

Polimerizacijska smjesa je pripremljena prema molarnim udjelima danim u Tablici 8. Na masu smjese monomera (25 g) dodano je 5 mas. % prijenosnika rasta lanca i toluena da ukupna masa smjese bude 50 g. U manju odmjernu tikvicu odvagano je 0,5 mas. % inicijatora (0,25 g) prema ukupnoj masi smjese te je nadopunjeno sa toluenom do ukupnog volumena od 8 ml.

Tablica 8. Sastav smjese monomera

Monomer	Molarni udio, %
metil-metakrilat	35,15
dodecil-metakrilat	20,90
oktadecil-metakrilat	38,95
dimetilaminoetil-metakrilat	5,00

Smjesa monomera s prijenosnikom rasta lanca i tolueom prebaci se u stakleni reaktor s plaštem za grijanje koji je spojen na uljni termostad. Nakon što je pomoću termostata u reaktoru postignuta temperatura od 95 °C doda se prvi obrok inicijatora s tolueom (2 ml), te se svakih pola sata ponovi postupak dok se ne potroši inicijator (ukupno četiri obroka). Reakcija se odvijala 5 sati, pri broju okretaja miješala  $r = 160 \text{ min}^{-1}$ , u atmosferi dušika i izotermno. Dobiveni polimer pretaložen je u metanolu. Polimer je dekantiran u teflonski kalup i ostavljen na sušenju u sušioniku pri temperaturi 60 °C do konstantne mase. Nakon procesa sušenja polimer se prebaci u adekvatnu bočicu i koristi se za daljnje analize.

### 3.3. Priprava mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola

Za daljnja ispitivanja, pripremljene su mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola. Mješavine su pripremljene u volumnim omjerima prema Tablici 9., odnosno 100/0, 97,5/2,5, 95/5, 92,5/7,5, 90/10.

Tablica 9. Priprema mješavina dizelskog goriva (DG) i *n*-butanola (*n*-B)

vol. %	DG / ml	<i>n</i> -B / ml
100	100	0
97,5	97,5	2,5
95	95	5
92,5	92,5	7,5
90	90	10

U pripremljene mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola dodano je 100 – 500 ppm aditiva izraženih preko mase (Tablica 10.).

Tablica 10. Masa aditiva dodanih u 100 ml mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola

ppm/100 ml	$m_{\text{aditiva}}$ (g)/100 ml
100	0,0083
200	0,0166
300	0,0249
400	0,0332
500	0,0415

### 3.4. Metode analize

Za karakterizaciju sintetiziranog polimera korištene su gravimetrijska metoda za određivanje konverzije, kromatografija na propusnom gelu za određivanje raspodjele molekulskih masa te nuklearna magnetska rezonancija radi utvrđivanja točnog sastava sintetiziranog polimera. Komercijalni aditivi analizirani su kromatografijom na propusnom gelu te termogravimetrijskom analizom kojom se određuje gubitak mase uzorka s promjenom temperature.

Mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola s dodanim sintetiziranim polimerom analizirane su pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije kojom su dobiveni podaci o entalpijama i prijelazima u materijalima ovisno o vremenu i temperaturi, a niskotemperaturna svojstva određena su standardnim testnim metodama za određivanje točke filtrabilnosti, tečenja i zamućenja.

Napravljena je i raspodjela parafina u dizelskom gorivu pomoću plinske kromatografije (GC) i sveobuhvatne dvodimenzionalne plinske kromatografije (GCxGC).



### 3.4.1. Gravimetrijsko određivanje konverzije sintetiziranog polimera

Gravimetrijskom metodom određena je konverzija monomera u sintetizirani polimer. Konverzija se određuje na način da se masa sintetiziranog polimera nakon polimerizacije podijeli s teoretskom masom polimera tj. masom monomera s kojima se ulazi u reakciju polimerizacije. Konverzija se računa pomoću sljedećeg izraza:

$$X_{mas} = \frac{m(polimer)}{m_{teor.}(polimer)} \cdot 100\%$$

### 3.4.2. Kromatografija na propusnom gelu (GPC)

Krivulje raspodjele molekulskih masa eksperimentalno su se odredile pomoću kromatografije na propusnom gelu (GPC). GPC je brza metoda izravnog dobivanja integralnih i diferencijalnih krivulja koja se temelji na svojstvu porasta ukupnog, hidrodinamičkog volumena makromolekule u otopini s porastom molekulske mase. To se svojstvo određuje mjerenjem brzine prolaza pojedine polimerne skupine kroz odgovarajuće kolone kapilarnih dimenzija, ispunjenih nabubrenim, poroznim gelom ili silikagelom. Molekule najvećih molekulskih masa, zbog velikih dimenzija prolaskom kroz kolonu manje ulaze u pore punila, manje se zadržavaju i prve napuštaju sustav kolona te na taj način dolazi do odvajanja od najvećih do najmanjih molekula. Za određivanje ovisnosti vremena zadržavanja o molekulskoj masi potrebno je prethodno provesti kalibraciju s uzorkom poznate i uske raspodjele molekulske mase poput uzorka polistirena, polietilena, poli(vinil-klorida) ili poli(metil-metakrilata).<sup>10</sup>

U ovom radu mjerenja su provedena na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories. Razdjelnu jedinicu čine dvije serijski povezane PL gel Mixed-B kolone ispunjene kopolimernim gelom veličine čestica 3-100 µm. Osim razdjelne jedinice, osnovnu komponentu čine pumpa, RI osjetilo i računalni program za mjerenje i analizu. Eluens je toluen čija je brzina protjecanja kroz sustav 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. U sustav se injektiralo 100-150 µl otopine polimera u toluenu. Signal detektora je funkcija vremena zadržavanja.



Slika 5. Uređaj za kromatografiju na propusnom gelu (GPC) Polymer Laboratories GPC 20

### 3.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Gubitak mase uzorka s promjenom temperature odredio se termogravimetrijskom analizom (TGA). Osnovni dio uređaja je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopec. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin. Osim mjerenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) bilježi se i prva derivacija mase uzorka po temperaturi  $dm/dT$  (diferencijalna dinamička krivulja). Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase, dok diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari.<sup>22</sup>

Mjerenja su provođena na instrumentu TGA Q 500 2910 (TA Instruments).

Radni uvjeti uređaja:

- brzina zagrijavanja: 10 °C/min
- masa uzorka: ~ 20 mg
- temperaturno područje: 25 °C – 600 °C
- mjerenja se provode u struji dušika



Slika 6. Uređaj za termogravimetrijsku analizu TGA Q500 2910 (TA Instruments)

#### 3.4.4. Nuklearna magnetska rezonancija, $^1\text{H}$ NMR

Sastav sintetiziranih polimera eksperimentalno je određen pomoću magnetske rezonancije jezgre ( $^1\text{H}$  NMR). Metoda se temelji na interakciji magnetskog momenta atomske jezgre s vanjskim magnetnim poljem uz pobudu jezgri radiovalnim zračenjem. Kvalitativno i kvantitativno određivanje sastava smjese monomera provodi se na temelju činjenice da je visina, odnosno površina ispod odziva  $^1\text{H}$  protona, izravno razmjerna broju protona koji rezoniraju u određenoj kemijskoj funkcionalnoj skupini. NMR spektrometar sastoji se od magneta koji stvara magnetsko polje, odašiljača elektromagnetskog zračenja, detektora koji bilježi promjene energije apsorpcije i emisije.<sup>24</sup>

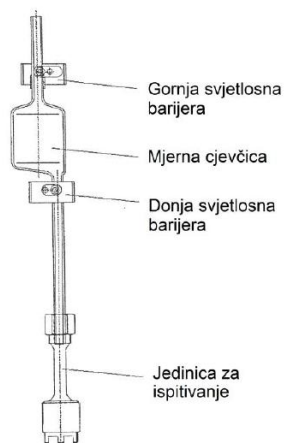
Sastav sintetiziranih polimera određuje se iz snimljenih spektara  $^1\text{H}$  protona, izračunavanjem površina odziva protona karakterističnih skupina. Mjerenja se provode na Institutu Ruđer Bošković, na instrumentu Bruker Avance 600 MHz, pri sobnoj temperaturi. Kao unutarnji standard koristi se tetrametilsilan. Snimljeni  $^1\text{H}$  NMR spektri obrađuju se u programu *SpinWorks*.



Slika 7. Uređaj za nuklearnu magnetsku rezonancu Bruker Avance 600 MHz

### 3.4.5. Normirana ispitna metoda za određivanje točke filtrabilnosti

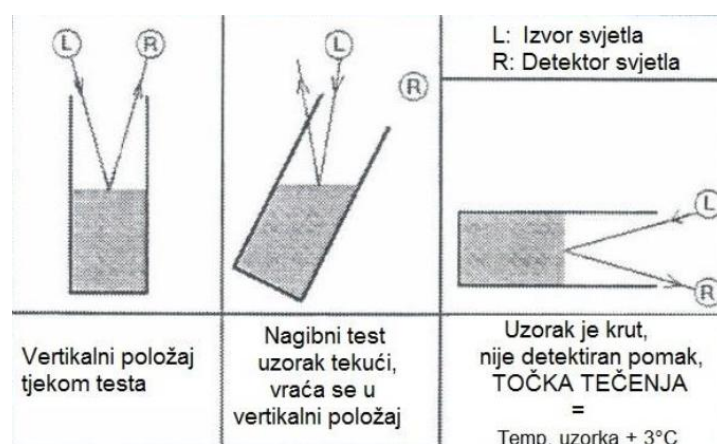
Normirana ispitna metoda koja je korištena za određivanje točke filtrabilnosti je ASTM D6371. Epruveta s uzorkom (45 ml) postavlja se u uređaj za određivanje točke filtrabilnosti (Herzog HCP 842). Uzorak se hladi u intervalima od 1 °C te se uvlači u pipetu pod vakuumom kroz standardni (zadanih dimenzija) žičani mrežasti filter. Ispitivanje traje sve dok količina izdvojenog voska iz uzorka ne zaustavi ili uspori protok tako da vrijeme potrebno da uzorak ispunji pipetu prijeđe 60 s ili se uzorak u potpunosti ne vrati u testnu posudu prije nego što je ohlađeno za još 1°C. Temperatura na kojoj je izmjerena posljednja filtracija označava točku filtrabilnosti. Metoda određivanja točke filtrabilnosti može imati pogrešku 1 °C.<sup>25</sup>



Slika 8. Građa filtera i pipete uređaja za određivanje točke filtrabilnosti

### 3.4.6. Normirana ispitna metoda za određivanje točke tečenja

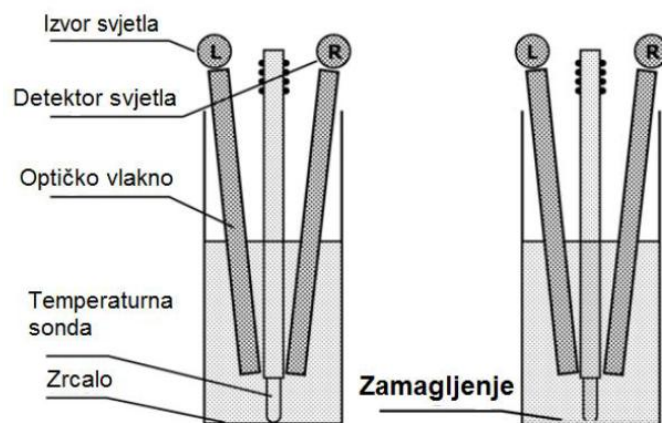
Standardna testna metoda korištena za određivanje točke tečenja je ASTM D5950. Uzorak se ulije u kivetu (45 ml) te se postavi u analizator za određivanje točke tečenja. Uzorak se u uređaju hladi prema točno definiranom procesu hlađenja i ispituje se u intervalima od 3 °C. Kiveta s uzorkom se u procesu mjerenja pomiče iz okomitog u vodoravan položaj. Kiveta je u vodoravnom položaju zadržana 5 sekundi. Kada nema detekcije pomaka uzorka bilježi se točka tečenja i završava se ispitivanje (Slika 9). Metoda određivanja točke tečenja ima pogrešku 3 °C. Uređaj za određivanje točke tečenja je Herzog HCP 852.<sup>26</sup>



Slika 9. Princip optičke detekcije u uređaju za određivanje točke tečenja

### 3.4.7. Normirana ispitna metoda za određivanje točke zamućenja

Standardna testna metoda korištena za određivanje točke zamućenja je ASTM D5771. Metoda vrijedi za goriva koja su prozirna u sloju debljine 40 mm i čija je točka zamućenja ispod 49 °C. Uzorak se ulije u kivetu (45 ml) i postavi se u uređaj te se uzorak hladi prema definiranom procesu hlađenja. Reflektirajući optički sustav (slika 10.) prati nastanak kristala u uzorku. Kada su kristali registrirani, bilježi se temperatura. Nakon određivanja točke zamućenja uzorak se zagrijava radi lakšeg čišćenja. Uređaj za određivanje točke zamućenja je Herzog HCP 852.<sup>27</sup>



Slika 10. Princip određivanja točke zamućenja

Na Slici 11. prikazani su uređaji za određivanje točke filtrabilnosti, točke tečenja i točke zamućenja.



Slika 11. Lijevo – uređaj za određivanje točke filtrabilnosti (Herzog HCP 842), desno – uređaj za određivanje točke tečenja i zamućenja (Herzog HCP 852)

### 3.4.8. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija mjeri toplinski tok povezan sa strukturom i strukturnim promjenama materijala. Koristi se za određivanje temperatura i toplinskih tokova u vezi s faznim i ostalim prijelazima u materijalima, u ovisnosti o vremenu i temperaturi.

Ovom metodom mogu se dobiti podaci kao što su: temperatura tališta ( $T_t$ ), entalpija taljenja kristala ( $\Delta H_t$ ) te temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ).

Mjerenja su provedena na uređaju Mettler Toledo DSC822e (Slika 12.) u temperaturnom području od  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  u atmosferi dušika. Prije analiziranja uzorka potrebno je pripremiti uzorak za analizu. U aluminijske posudice izvažu se uzorci mase 10 – 12 mg, poklope se poklopcem i zatvore se u preši. Uzorak se stavlja u lijevo mjerno područje (označeno sa S – engl. Sample), dok se u desnom mjernom području nalazi referentni uzorak (označeno sa R).



Slika 12. Uređaj za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju Mettler Toledo DSC822e

Program mjerenja:

- izotermno na  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2 min)
- hlađenje sa  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom od  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- grijanje sa  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom od  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- izotermno na  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2 min)
- hlađenje sa  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom od  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- izotermno na  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2 min)
- grijanje sa  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom od  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

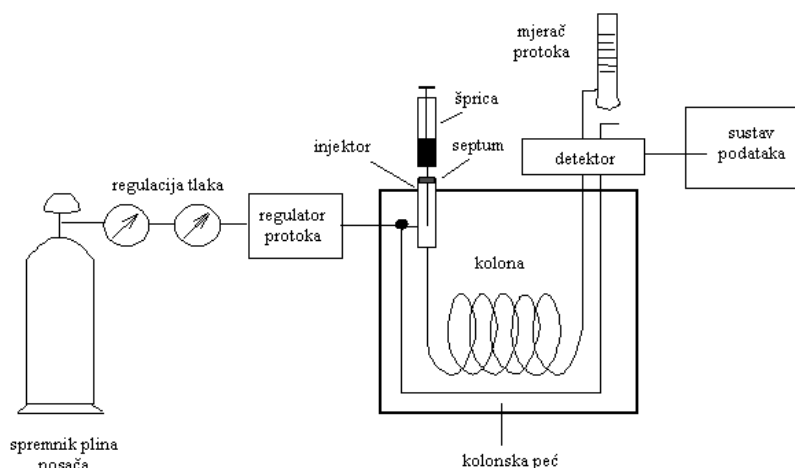
### 3.4.9. Plinska kromatografija (GC)

Plinska kromatografija koristi se za odvajanje, kvantitativnu analizu i izolaciju komponenata smjese, za utvrđivanje čistoće tvari te pomoć pri identifikaciji. Temelji se na odvajanju komponenti smjese zbog razlike u adsorpciji ili particiji na nepokretnoj fazi uz plin kao pokretnu fazu. Zbog razlike u topljivosti komponente smjese u stacionarnoj fazi, dolazi do njihova odvajanja.<sup>23, 28</sup>

Za određivanje parafina u dizelskom gorivu i plinskim uljima korišten je plinski kromatograf Varian CP 3800 (Slike 13 i 14)

Neke od specifikacija uređaja:

- injektor: bez cijepanja uzorka („splitless“) 1177
- temperatura injektora: 220 °C
- detektor: FID (plameno – ionizacijski detektor)
- temperatura detektora: 300 °C
- kolona: kapilarna (Restek, RTX-5), duljine 60 m, promjera 0,25 mm, debljina filma stacionarne faze – 0,25 µm, plin nosioc – helij
- uzorak se injektira izravno u plinski kromatograf, bez prethodne obrade, volumen injektiranja je 0,2 µl
- smjesa za dokazivanje *n*-parafina: kalibracijska smjesa ASTM D2887 (nC<sub>5</sub> – nC<sub>40</sub>)



Slika 13. Shematski prikaz plinskog kromatografa





Slika 14. Plinski kromatograf Varian CP 3800

#### 3.4.10. Sveobuhvatna dvodimenzijaska plinska kromatografija (GCxGC)

Sveobuhvatna dvodimenzionalna plinska kromatografija je relativno nova, no sada već vrlo korištena metoda plinske kromatografije visoke razlučivosti. Temelji se na dva separacijska mehanizma kojima se pojedinačni eluati s prve kolone kromatografa dodatno separiraju na drugoj koloni u nizu te se dobivaju frakcije bez međusobnih interferencija. Ova tehnika daje strukturirane kromatograme skupina izomera što omogućuje karakterizaciju petrokemijskih složenih smjesa.<sup>29</sup>

Za određivanje parafina u plinskim uljima korišten je plinski kromatograf 7890A Agilent GCxGC (Slika 15.).

Neke od specifikacija uređaja:

- injektor: PTV (Programmed Temperature Vaporising) injektor
- detektor: FID (plameno – ionizacijski detektor)
- temperatura detektora: 320 °C
- kolona 1: HP – Agilent Technologies - 5, duljine 30 m, promjera 0,32 mm, debljina filma stacionarne faze – 0,25 µm
- kolona 2: BPX – Restek - 50, duljine 2 m, promjera 0,32 mm, debljina filma stacionarne faze – 0,1 µm

- kolona u modulatoru – Restek, duljine 2 m, promjera 0,1 mm, IP deact
- injektira se 0,4 µl pentana za provjeru bazne linije i modulacije, a nakon toga 1,0 µl realnog uzorka



Slika 15. Sveobuhvatni plinski kromatograf 7890A Agilent GC×GC

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Gravimetrijsko određivanje konverzije

Konverzija sintetiziranog polimera odredila se gravimetrijski. Smjesa monomera prije reakcije polimerizacije iznosila je 25 g. Nakon reakcije polimerizacije dobiveni polimer izvagan je na analitičkoj vagi te se konverzija izračunala pomoću izraza:

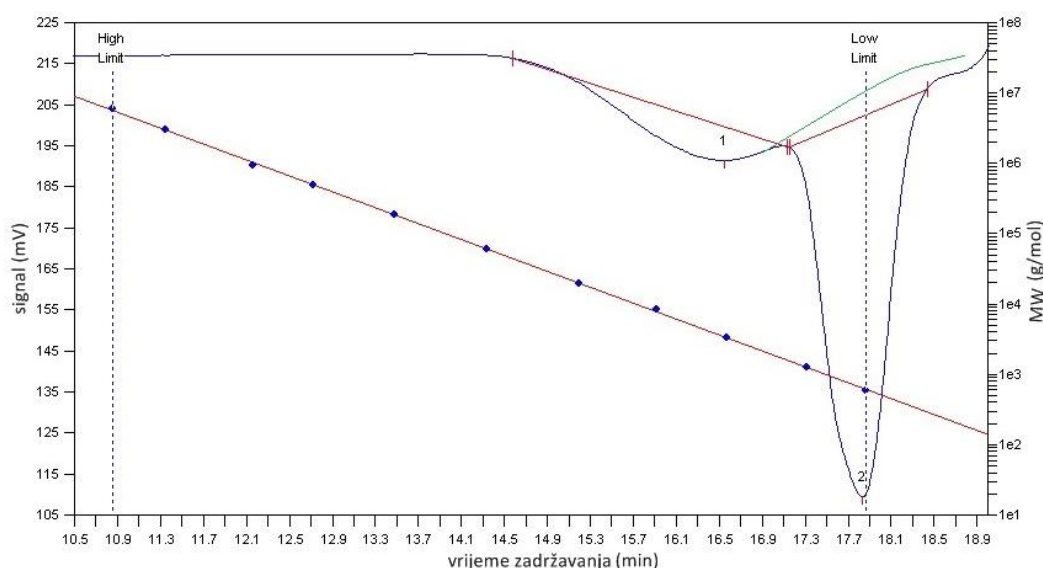
$$X = \frac{m(\text{polimer})}{m_{\text{teor.}}(\text{polimer})} \cdot 100\%$$

gdje  $m$  predstavlja izvaganu masu polimera, a  $m_{\text{teor.}}$  teoretsku masu polimera, odnosno masu smjese monomera prije reakcije polimerizacije.

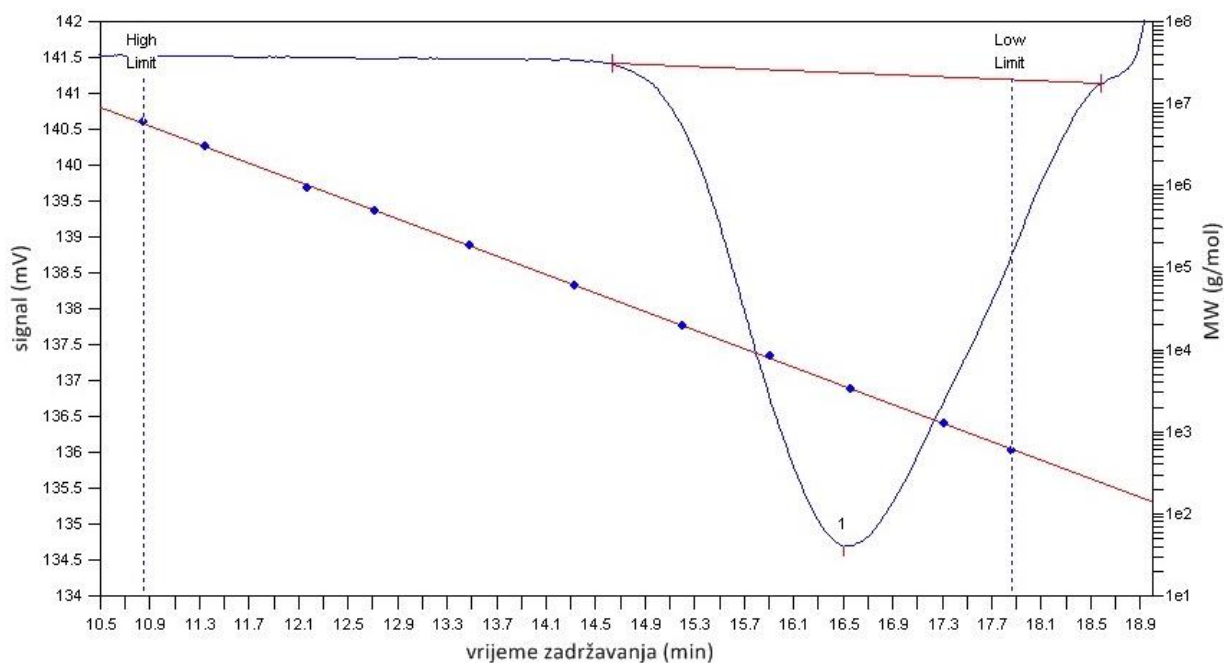
Konverzija dobivenog polimera iznosi  $X = 89,3 \%$  mas. što znači da je reakcija provedena do visoke konverzije. S obzirom da se polimer iz teflonskog kalupa prebacivao u bočicu mali dio mase nastalog polimera mogao je zaostati na stjenkama kalupa, pa treba uzeti u obzir da bi konverzija bila nešto veća kada ne bi bilo gubitaka mase tijekom prebacivanja polimera.

### 4.2. Određivanje raspodjele molekulskih masa

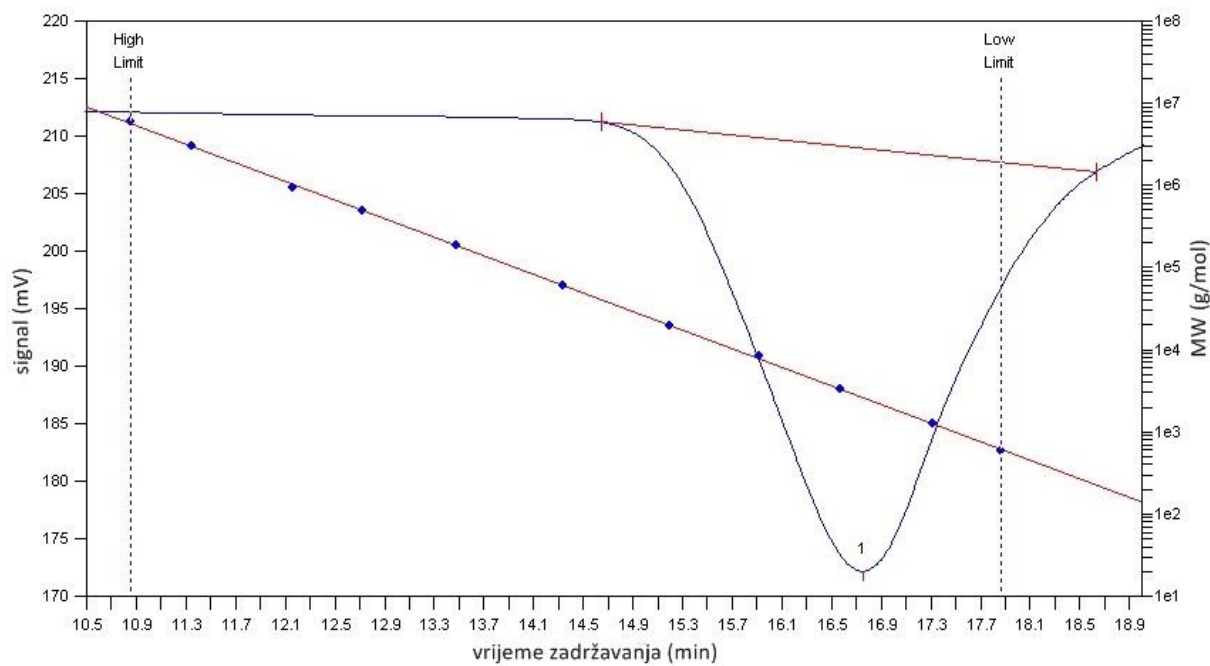
Za određivanje raspodjele molekulskih masa sintetiziranih i komercijalnih aditiva korištena je kromatografija na propusnom gelu (GPC). Na Slikama 16 - 21 prikazani su kromatogrami za komercijalne i sintetizirane aditive.



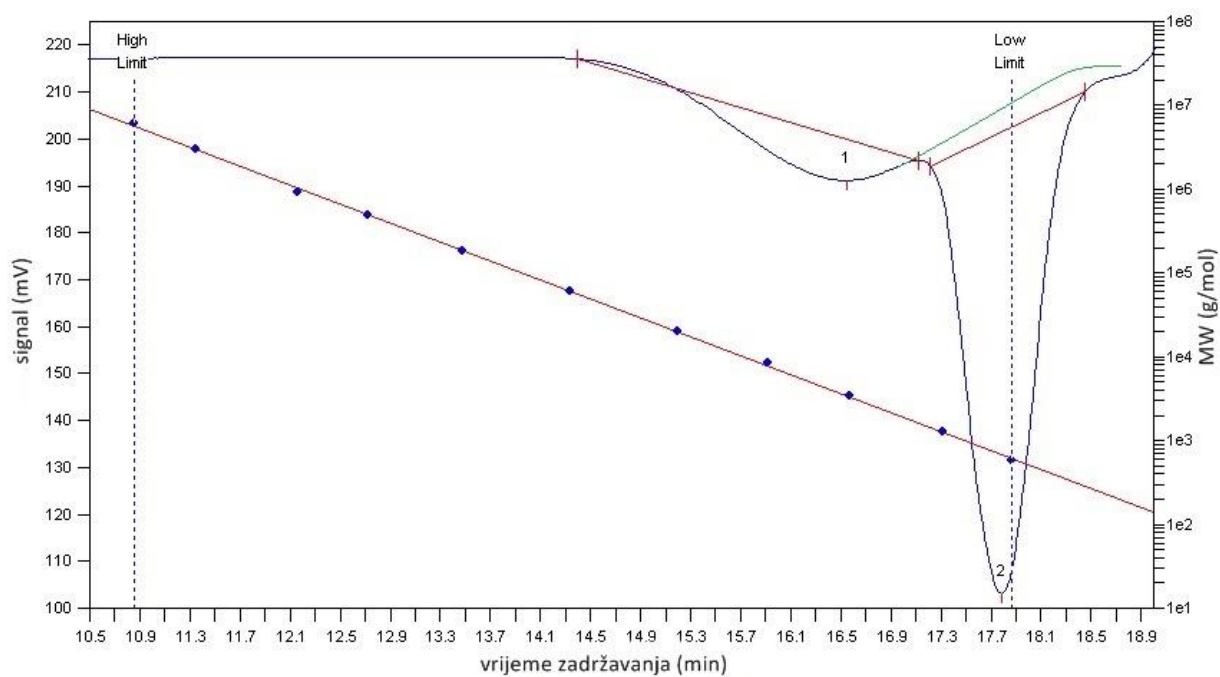
Slika 16. Kromatogram za komercijalni aditiv CP 7870 C-MDFI



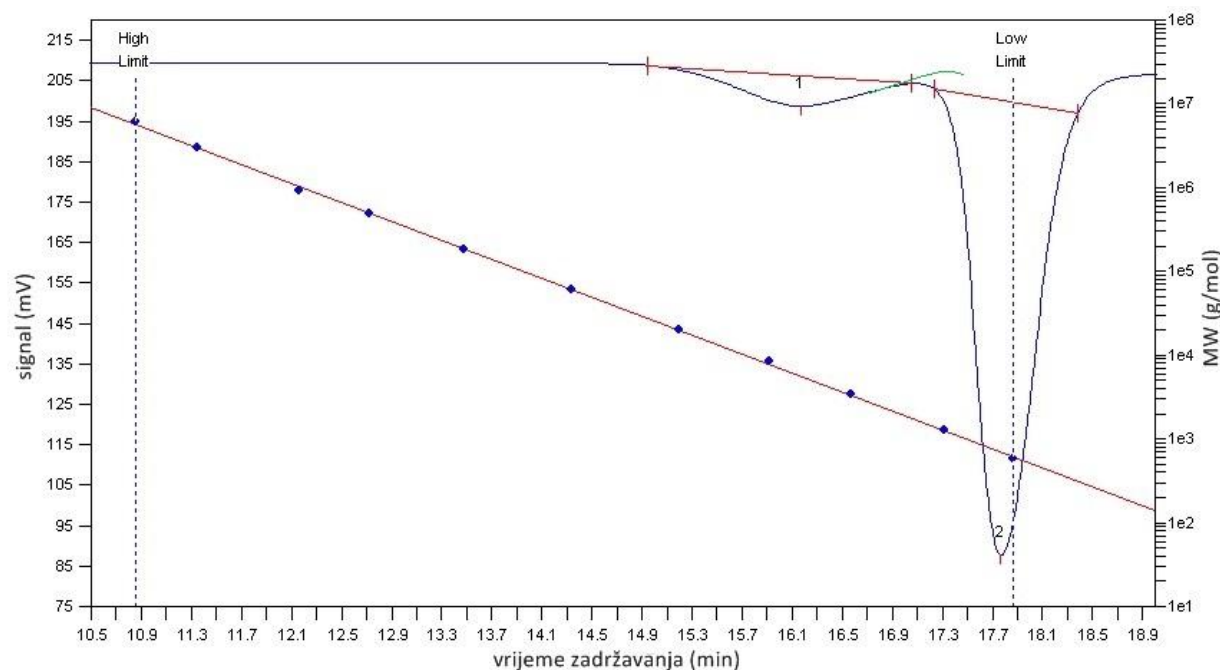
Slika 17. Kromatogram za komercijalni aditiv Keroflux 150c



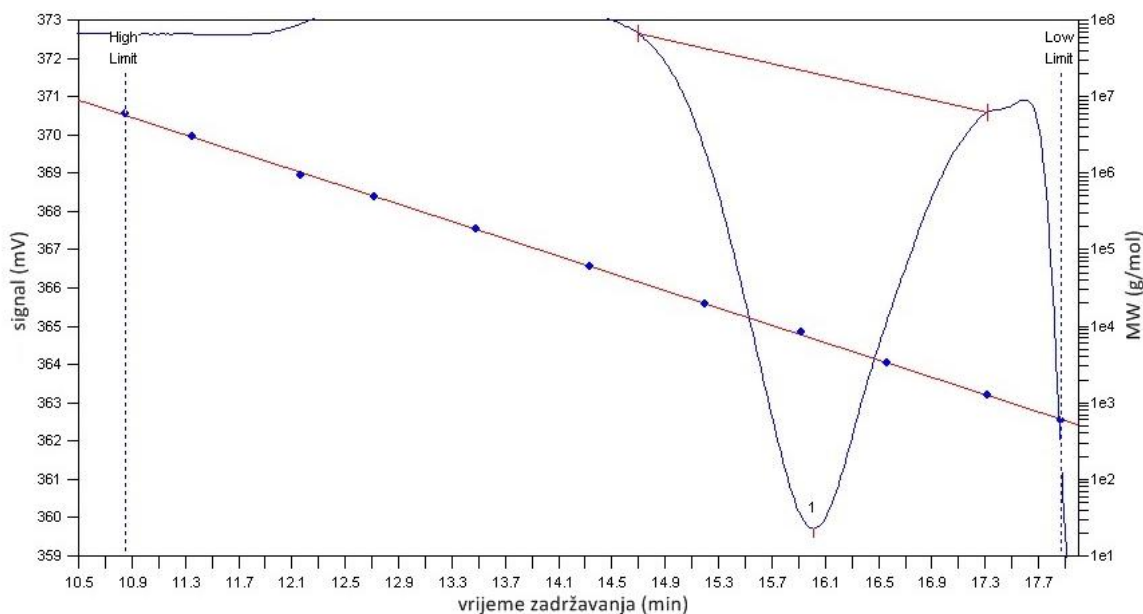
Slika 18. Kromatogram za komercijalni aditiv Keroflux 6170



Slika 19. Kromatogram za komercijalni aditiv Keroflux 6180



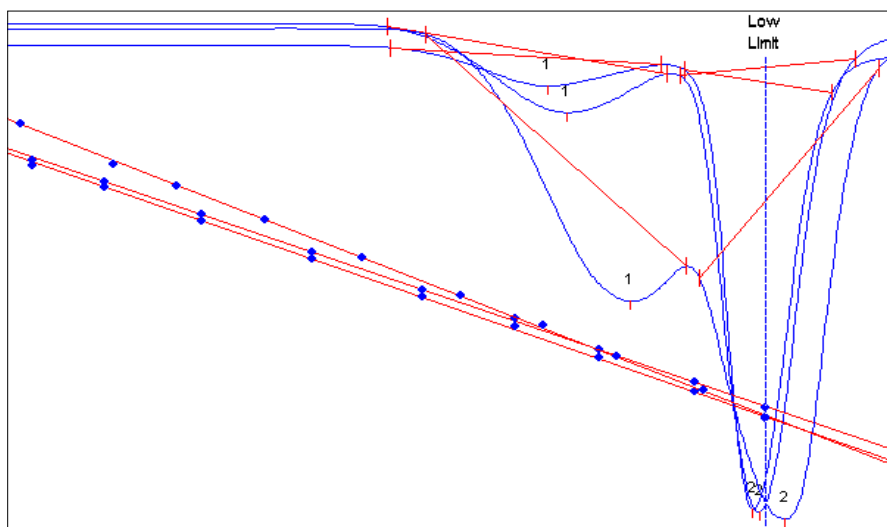
Slika 20. Kromatogram za sintetizirani PAMA aditiv MDOF-P5



Slika 21. Kromatogram za sintetizirani PAMA aditiv MDOP5

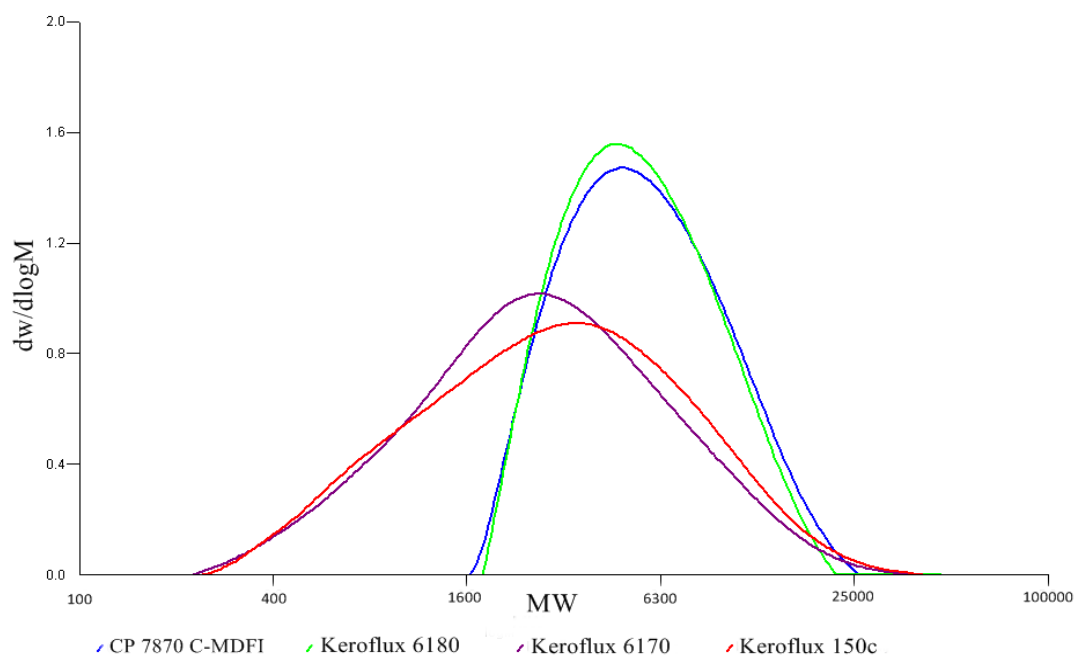
Na Slikama 16, 19 i 20. vidljivo je da dolazi do preklapanja dvaju signala. Kako bi se ustanovilo na kojem se mjestu nalazi polimer povećala se koncentracija aditiva smanjenjem koncentracije toluena. Zelena linija kod aditiva s preklopljenim signalima predstavlja imaginarni završetak lijevog signala.

Slika 22. prikazuje usporedbu kromatograma sintetiziranog aditiva MDOF-P5 pripremljenog za analizu na GPC-u pri različitim koncentracijama. Vidljivo je da se povećanjem koncentracije aditiva povećava lijevi signal, ali se povećava i preklapanje signala što će za posljedicu imati imaginarno manju raspodjelu molekulskih masa. Kako bi se preklapanje dodatno smanjilo može se smanjiti koncentracija aditiva, ali postoji mogućnost da signal ne bude vidljiv (ravna crta).



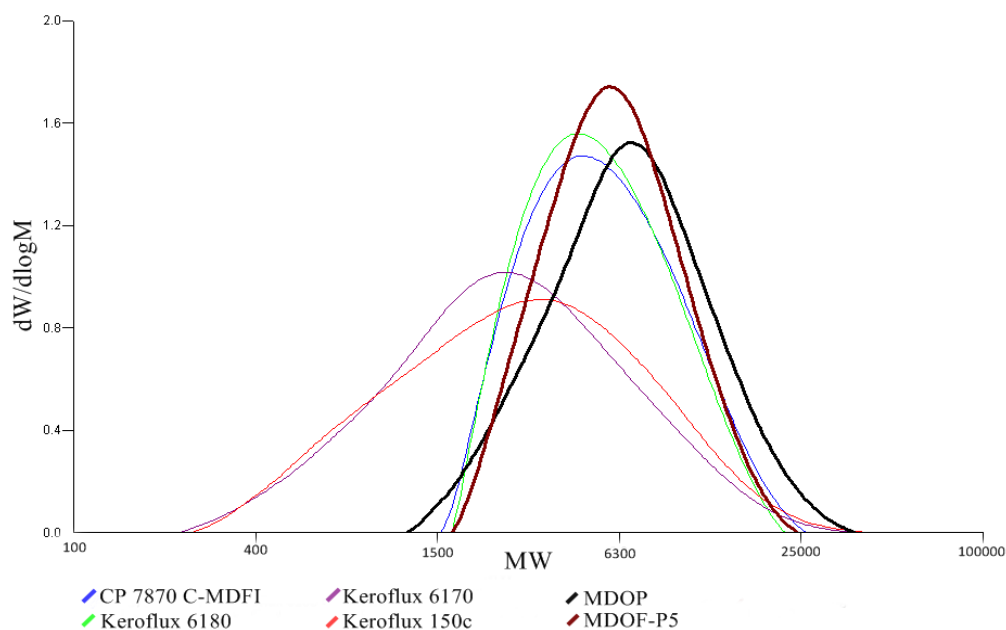
Slika 22. Usporedba kromatograma za različite koncentracije sintetiziranog aditiva MDOF-P5: najmanji signal (90 mg MDOF-P5 + 4,5 g toluena), srednji signal (90 mg MDOF-P5 + 2,25 g toluena), najveći signal (360 mg MDOF-P5 + 2,25 g toluena)

Raspodjela molekulskih masa komercijalnih aditiva (CP 7870 C-MDFI, Keroflux 6180, Keroflux 6170 i Keroflux 150c) prikazana je na Slici 23. Vidljivo je da su diferencijalne krivulje komercijalnih aditiva Keroflux 150c i Keroflux 6170 šire što znači da ti aditivi imaju veću neuniformnost. Prosječna relativna molekulska masa kreće se u rasponu od 3960 g/mol do 6230 g/mol.



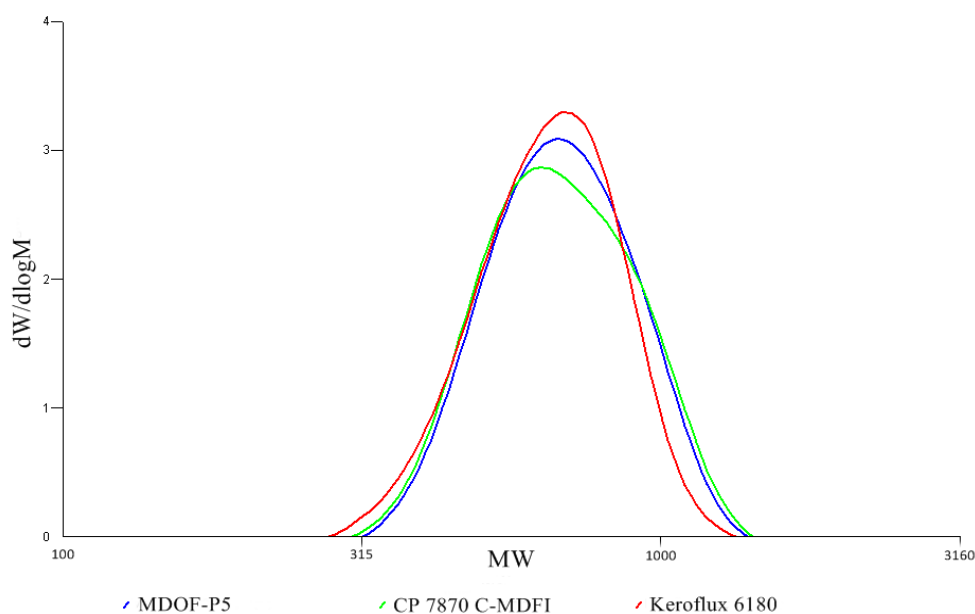
Slika 23. Diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa komercijalnih aditiva

Na Slici 24. krivuljama komercijalnih aditiva dodane su i krivulje sintetiziranih aditiva. Vidljivo je da diferencijalne krivulje sintetiziranih aditiva prate trend krivulja komercijalnih aditiva Keroflux 6180 i CP 7870 C-MDFI. Prosječne relativne molekulske mase sintetiziranih aditiva slične su prosječnim relativnim masama komercijalnih aditiva Keroflux 6180 i CP 7870 C-MDFI.



Slika 24. Diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa komercijalnih i sintetiziranih PAMA aditiva (MDOP i MDOF-P5)

S obzirom da je kod aditiva CP 7870 C-MDFI, Keroflux 6180 i MDOF-P5 došlo do preklapanja dva signala, na Slici 25. prikazan je desni (veće vrijeme zadržavanja) signal navedenih aditiva. Svaki signal analiziran je zasebno i uspoređene su njihove molekulske mase. Vidljivo je iz slike da su sva tri signala približno iste širine, a vrijednost prosječnih molekulskih masa kreće se oko 700 g/mol.



Slika 25. Diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa desnog pika (veće vrijeme zadržavanja) komercijalnih aditiva



Sintetske polimere karakterizira statistički raspoređen, različit broj ponavljanih jedinica, veličina i masa. To svojstvo makromolekularnih sustava zove se neuniformnost ili disperznost. Određivanje vrijednosti molekularnih masa i uniformnost polimera od velike je važnosti jer većina fizičkih, kemijskih i primjenskih svojstava ovisi o njihovim vrijednostima. Iz Tablice 11. vidljivo je da se stupanj disperznosti  $\bar{D}$  ( $M_w/M_n$ ) kreće u rasponu od 1,07 do 4,31. Što je stupanj disperznosti manji, krivulja raspodjele molarnih masa je pravilnija. Može se primijetiti da se smanjenjem molekulske mase smanjuje i stupanj polimerizacije ( $DP_n$ ) koji za komercijalne aditive nije izračunat jer je točan sastav nije poznat.

Tablica 11. Brojčana ( $M_n$ ) i masena ( $M_w$ ) prosječna molekulska masa, prosjek relativnih molekulskih masa ( $M_z$ ), indeks disperznosti ( $PD$ ) te stupanj polimerizacije ( $DP_n$ ) – narančastom bojom označeni su sintetizirani aditivi

Uzorak	$M_n / \text{gmol}^{-1}$	$M_w / \text{gmol}^{-1}$	$M_z / \text{gmol}^{-1}$	$PD$	$DP_n$
KEROFLUX 6170	1811	3961	7760	2,19	
KEROFLUX 150c	1860	4369	8598	2,35	
CP 7870 C - MDFI	4782	6228	8081	1,30	
CP 7870 C - MDFI	648	707	770	1,09	
KEROFLUX 6180	4721	6179	8106	1,30	
KEROFLUX 6180	648	700	755	1,08	
MDOF-P5	5341	6805	8650	1,27	23
MDOP5	1860	4369	8598	2,35	8
PA0P	69000	299000	931000	4,31	298
PA0,1P	50000	147000	368000	2,93	216

U Tablici 12. uspoređene su vrijednosti molekulnih masa aditiva MDOF-P5 pri različitim koncentracijama. Vidljivo je da su vrijednosti molekulnih masa i stupanj disperznosti prividno niže kod aditiva veće koncentracije (MDOF-P5 360 mg + toluen 2,25 g) zbog preklapanja dvaju vrhova.

Tablica 12. Usporedba vrijednosti molekulskih masa aditiva MDOF-P5 pri različitim koncentracijama

UZORAK	$M_n/\text{gmol}^{-1}$	$M_w/\text{gmol}^{-1}$	$M_z/\text{gmol}^{-1}$	$PD$	$DP_n$
MDOF-P5 90 mg + toluen 4,5 g	5341	6805	8650	1,27	23
MDOF-P5 90 mg + toluen 2,25 g	4839	6210	8043	1,28	21
MDOF-P5 360 mg + toluen 2,25 g	3661	4356	5167	1,19	16

Na temelju literaturnih podataka iz Tablice 13. možemo potvrditi da je sintetizirani aditiv MDOF-P5 dobiven reakcijom lančane polimerizacije.

Tablica 13. Disperznost tipičnih polimernih sustava <sup>10</sup>

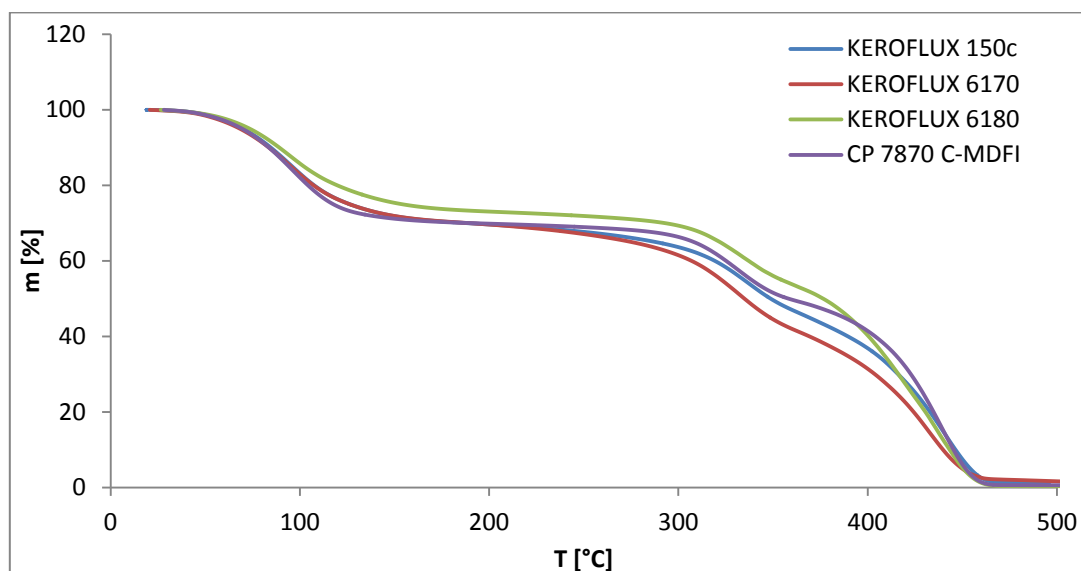
POLIMER	$M_w / M_n$
1. Uniformni, monodisperzni polimeri	1,0
2. Neterminirajući polimeri	1,01 – 1,05
3. Lančani polimeri dobiveni uz reakciju terminacije rekombinacijom makroradikala	1,5
4. Polimeri dobiveni stupnjevitim ili reakcijama lančane polimerizacije uz terminaciju disproporcioniranjem	2,0
5. Polimeri dobiveni mehanizmom lančanih polimerizacija pri visokim konverzijama	2 – 5
6. Polimeri nastali uz reakcije autoakceleracije	5 – 10
7. Polimeri s granatim molekulama	10 - 50

#### 4.3. Određivanje gubitka mase i toplinske stabilnosti polimera

Za određivanje gubitka mase uzorka s promjenom temperature, odnosno kako bi se vidjelo kakva je toplinska stabilnost neke tvari, koristi se termogravimetrijska analiza. Napravljena je termogravimetrijska analiza komercijalnih aditiva kako bi vlastiti aditiv bio što sličnije formuliran komercijalnom (sličan udio otapala).

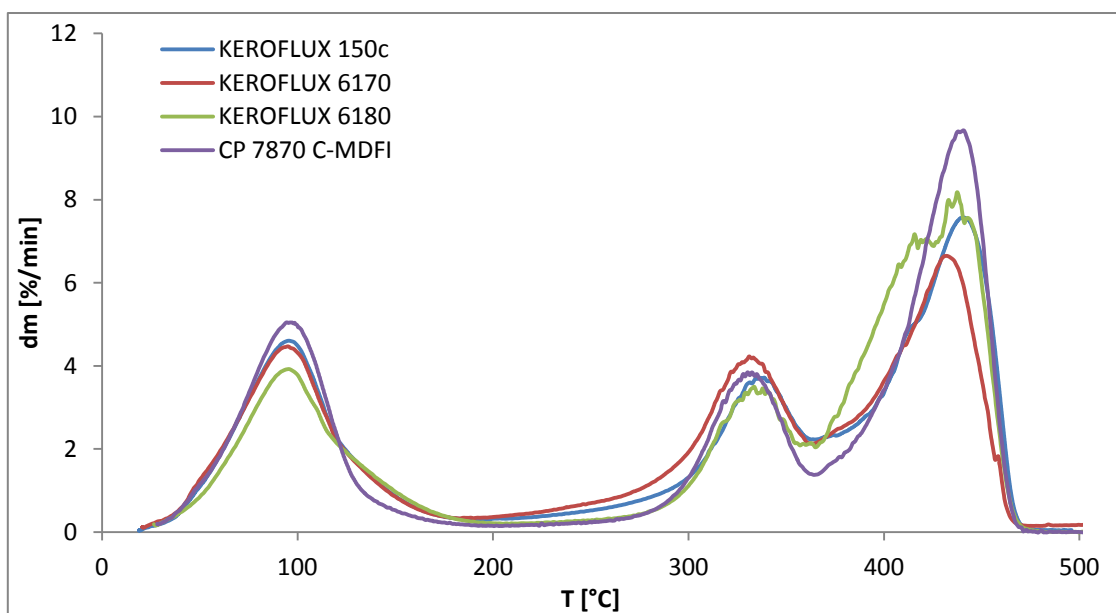
Na Slici 26. prikazana je promjena mase uzorka s promjenom temperature za komercijalne aditive. Gubitak mase odvija se u tri stupnja. Prvi signal predstavlja otapalo s niskim vrelištem u kojem je otopljen aditiv, drugi signal otapalo s visokim vrelištem (najvjerojatnije ulje), dok treći signal predstavlja polimerni aditiv. Da bi se odredio udio gubitka mase na derivacijskoj krivulji (Slika 27.) na minimumu se očita temperatura, te se na toj temperaturi na grafu sa postotkom gubitka mase u točki infleksije (Slika 26.) odredi koliki je gubitak mase.

Na grafičkom prikazu promjene mase uzorka s promjenom temperature (Slika 26.) može se primijetiti da se krivulje izgledom ne razlikuju značajno. Osim toga, vidljivo je da do potpunog gubitka mase dolazi pri temperaturi od približno 475 °C.



Slika 26. Grafički prikaz promjene mase aditiva s promjenom temperature

Polimer koji ima najvišu temperaturu na maksimumu najstabilniji je, što znači da je potrebna viša temperatura kako bi došlo do njegovog raspada. Na Slici 27. vidljivo je da Keroflux 150c ima najvišu temperaturu maksimuma (441 °C), te je on nešto stabilniji u odnosu na ostale aditive.



Slika 27. Grafički prikaz brzine gubitka mase s promjenom temperature

U Tablici 14. dane su temperature te udjeli otapala u kojem se polimer otapa i udjeli pojedinog polimera. Iz podataka u Tablici 14. vidljivo je da se polimeri počinju raspadati pri temperaturama između 356 °C i 362 °C. Otapalo kod sva četiri komercijalna polimera počinje isparavati pri dosta nižim temperaturama (182 °C – 200 °C), a gubitak mase je 27 - 30 %, što je vidljivo iz podataka u Tablici 14.

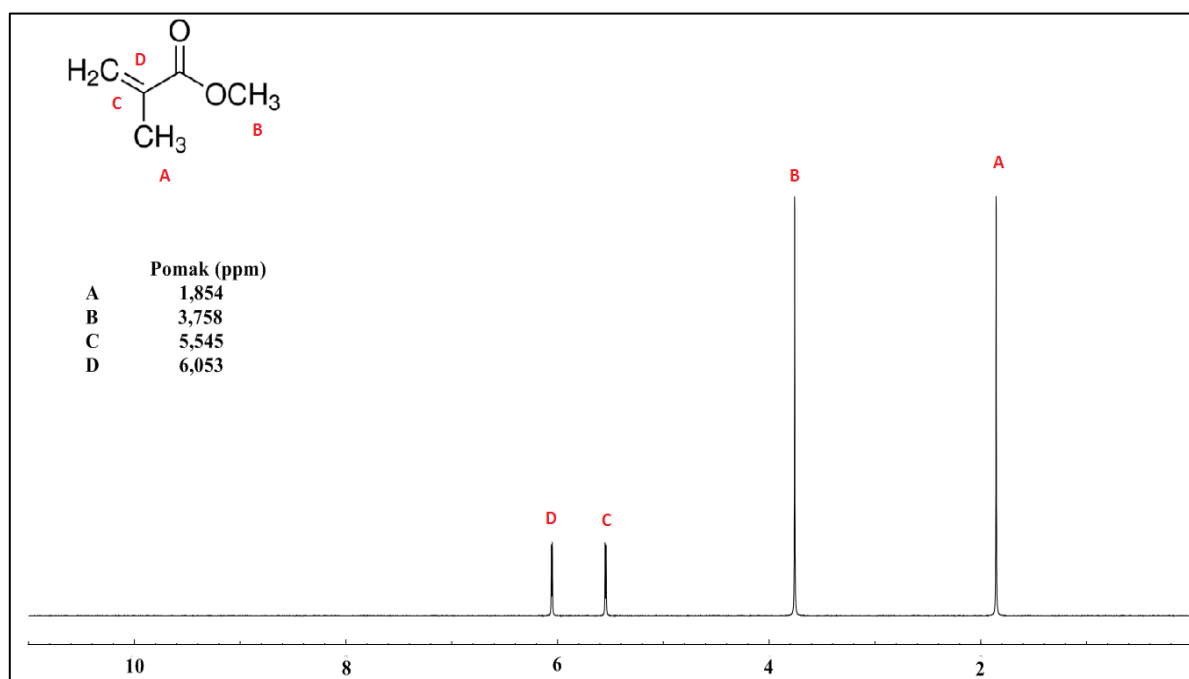
Tablica 14. Udjeli otapala i polimera, te temperature pri kojima dolazi do isparavanja, odnosno raspadanja aditiva

<b>Aditiv</b>	<b>Udio otapala s niskim vrelištem [%]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Udio otapala s visokim vrelištem [%]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Udio polimera [%]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>
Keroflux 150c	30	187	24	363	44,5	477
Keroflux 6170	30	182	29	362	39	470
Keroflux 6180	27	200	19	356	54	477
CP 7870 C-MDFI	30	185	21	362	48	470

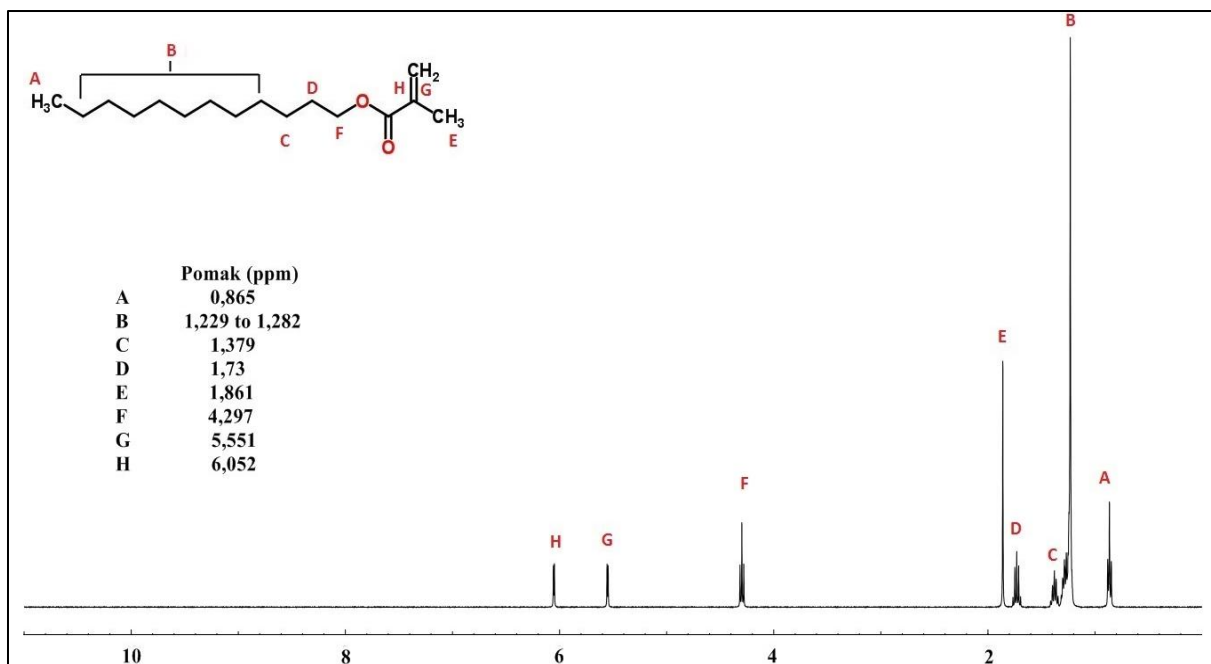
Dobiveni rezultati ukazuju da bi kod formulacije aditiva bilo najpogodnije postići udio otapala i aditiva kao što je kod Kerofluxa 6180 koji ima najmanji udio otapala sa niskim vrelištem (27 %), najmanji udio otapala sa visokim vrelištem (19 %) te najveći udio polimera (54 %).

#### 4.4. Određivanje sastava sintetiziranog polimera $^1\text{H}$ NMR spektroskopijom

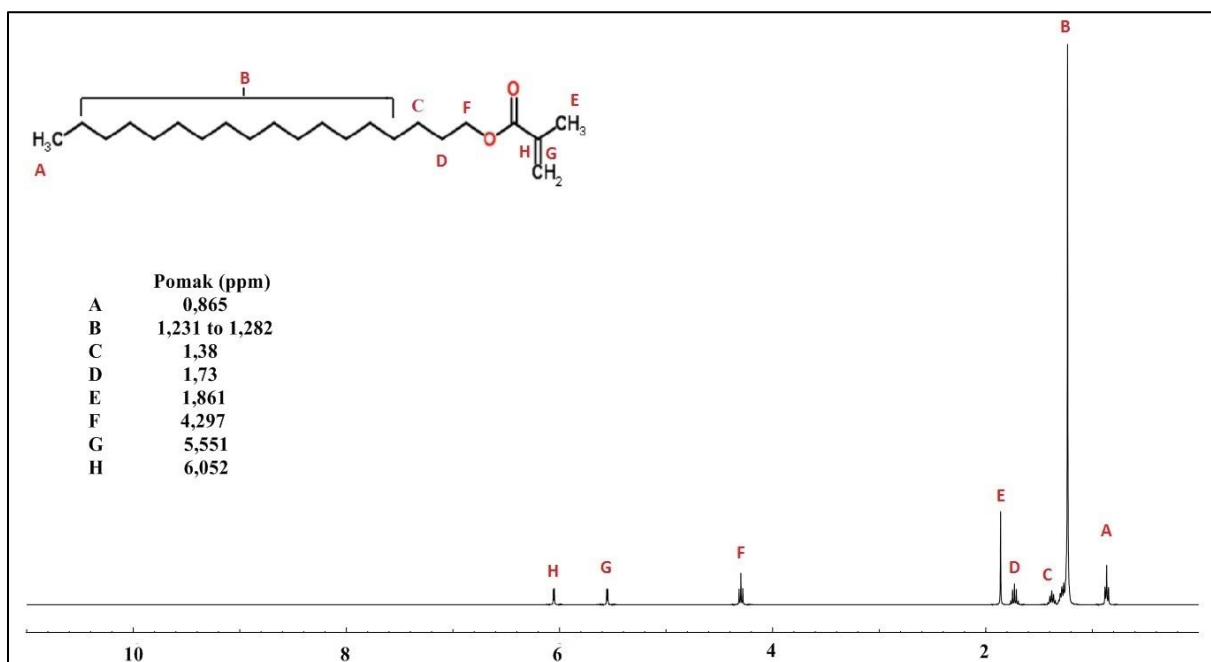
Provedena je  $^1\text{H}$  NMR analiza radi utvrđivanja točnog sastava sintetiziranih polimera (MDOF-P5 i MDOP5). Svojstva polimera ovise o strukturi i vrsti monomera od kojih je određen polimer građen te su na temelju snimljenih spektara za čiste monomere protumačeni spektri polimera.<sup>30</sup> Na Slikama 28 – 31 prikazani su  $^1\text{H}$  NMR spektri metil-metakrilata, dodecil-metakrilata, oktadecil-metakrilata i dimetilaminoetil-metakrilata sa njihovim kemijskim strukturama i karakterističnim odzivnim signalima pojedinih vrsta H protona (kemijskim pomacima).



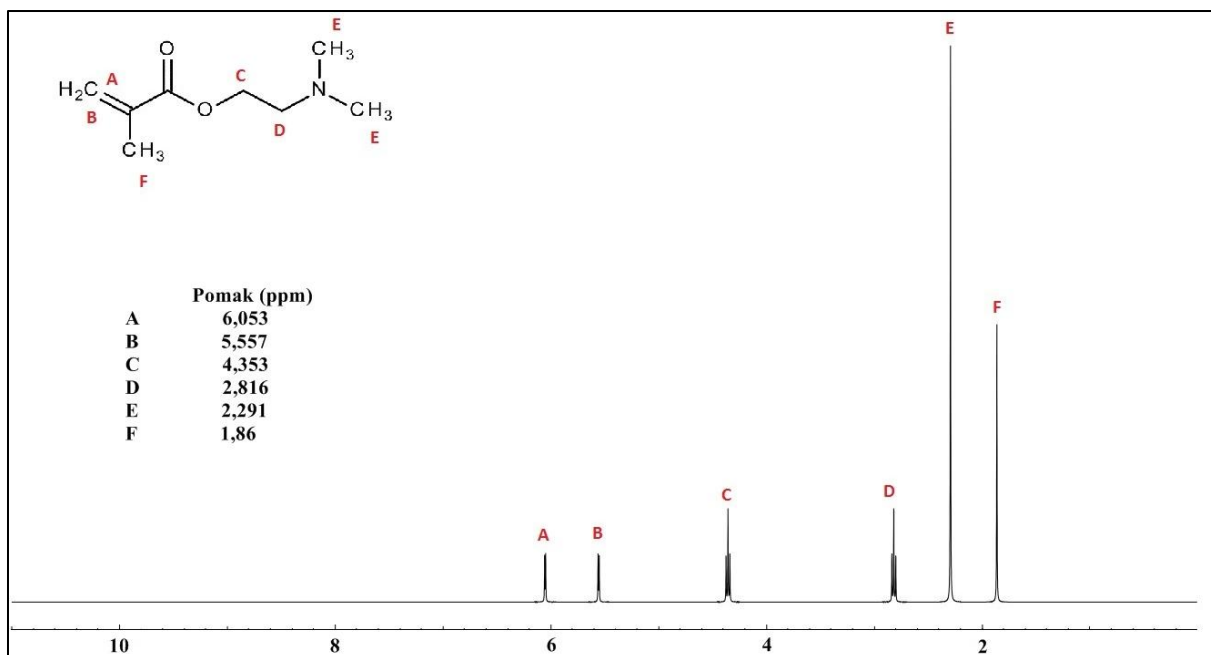
Slika 28.  $^1\text{H}$  NMR spektar metil metakrilata



Slika 29.  $^1\text{H}$  NMR spektar dodecil metakrilata



Slika 30.  $^1\text{H}$  NMR spektar oktadecil metakrilata



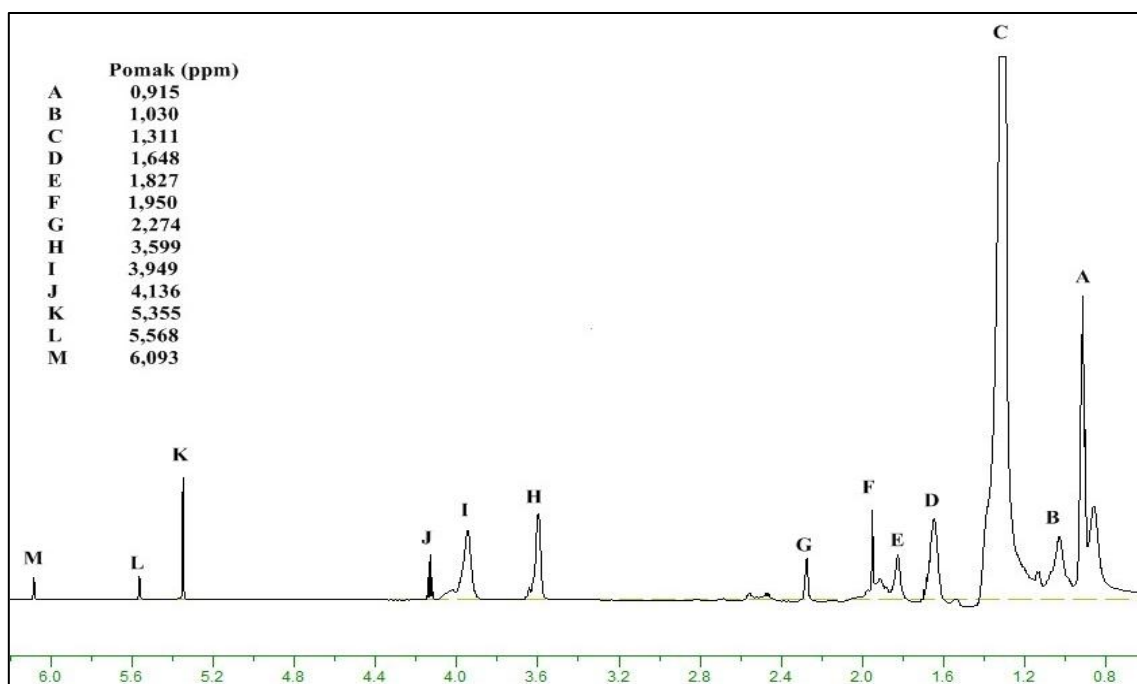
Slika 31.  $^1\text{H}$  NMR spektar dimetilaminoetil metakrilata

Na Slikama 32. i 33. prikazani su  $^1\text{H}$  NMR spektri MDOF-P5 i MDOP5 polimera te su protumačeni pomoću  $^1\text{H}$  NMR spektara monomera. Kemijski pomaci pojedinih vrsta vodikovih protona u polimeru MDOF-P5 dani su u Tablici 15. Udjeli metil-metakrilata, dodecil-metakrilata, oktadecil-metakrilata i dimetilaminoetil-metakrilata određeni su pomoću površina odziva karakterističnih skupina – površina ispod integrala jednaka je udjelu vodika. S obzirom da se signali dodecil- i oktadecil-metakrilata nalaze na vrlo sličnom položaju zbog sličnosti kemijske okoline protona, njihov pojedinačni udio nije moguće odrediti iz odzivnih površina, pa se određuju zajedno kao dugolančani metakrilati. Skupina  $-\text{O}-\text{CH}_3$  karakteristična je za metil-metakrilat,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  za dugolančane metakrilate, a  $-\text{N}-\text{CH}_3$  za dimetilaminoetil-metakrilat. Kako bi se dobio udio pojedinih monomera relativne odzivne površine protona podijele se s njihovim brojem u pojedinoj skupini, prema izrazu za MDOF-P5:

$$X_F = \frac{\frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)}{3}}{\frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)}{3} + \frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_2)}{2} + \frac{I_p(-\text{N}-\text{CH}_3)}{6}}$$

odnosno za MDOP5:

$$X_F = \frac{\frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)}{3}}{\frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)}{3} + \frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_2)}{2}}$$



Slika 32.  $^1\text{H}$  NMR spektar MDOF-P5 polimera

Tablica 15. Kemijski pomaci  $^1\text{H}$  NMR snimljenog spektra za MDOF-P5 polimer s molarnim udjelima monomera: 5 % dimetilaminoetil-metakrilat, 35,15 % metil-metakrilat, 20,9 % dodecil-metakrilat, 38,95 % oktadecil-metakrilat

Proton	Kemijska grupa	Broj protona	Kemijski pomak, ppm
A	$\alpha\text{-CH}_3$	3	0,915
B	$\text{-CH}_3$	3	1,030
C	$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$	18/30*	1,311
D	$\text{-CH-}, \text{-CH}_2\text{-}$	5	1,648
E	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	2	1,827
F	$\text{-C-CH}_3$	3	1,950
G	$\text{-N-CH}_2\text{-}$	2	2,274
H	$\text{-O-CH}_3$	3	3,599
I	$\text{-O-CH}_2\text{-}$	2	3,949
J	$\text{-O-CH}_2\text{-}$	2	4,136
K	$\text{-C=CH-H}$	1	5,355
L	$\text{-C=CH-H}$	1	5,568
M	$\text{-C=CH-H}$	1	6,093

\*18 protona u dodecil-metakrilatu i 30 u oktadecil-metakrilatu



Polimer MDOP5 je prethodno sintetiziran i analiziran, a dobiveni podaci koriste se za usporedbu sa polimerom MDOF-P5 (Slika 34). Međusobno se razlikuju u sastavu, odnosno, MDOP5 ne sadrži dimetilaminoetil-metakrilat, pa mu je sastav 37 mola metil-metakrilata, 22 mola dodecil-metakrilata i 41 mol oktadecil-metakrilata.

Istom metodom kao i za određivanje molarnog udjela, određen je i udio zaostalih monomera u polimeru. Skupina  $-C=CH-H$  karakteristična je za monomere u svom izvornom obliku pa je relativna površina jednog od protona (5,568 ppm za MDOF-P5, 5,545 ppm za MDOP5) poslužila za izračun zaostalog monomera u polimeru. Udio zaostalog monomera računa se prema izrazu za MDOF-P5:

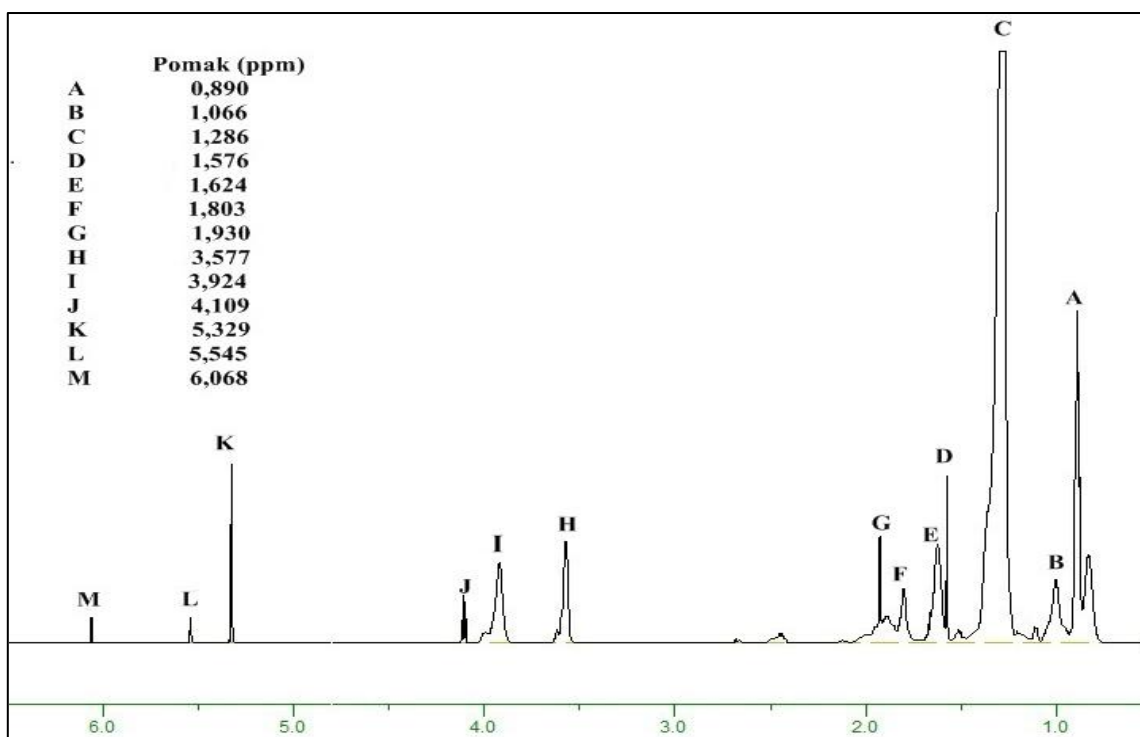
$$x(M) = \frac{\frac{I_p(-C=CH-H)}{3}}{\frac{I_p(-O-CH_3)}{3} + \frac{I_p(-O-CH_2-)}{2} + \frac{I_p(-N-CH_3)}{6}}$$

odnosno za MDOP5:

$$x(M) = \frac{\frac{I_p(-C=CH-H)}{3}}{\frac{I_p(-O-CH_3)}{3} + \frac{I_p(-O-CH_2-)}{2}}$$

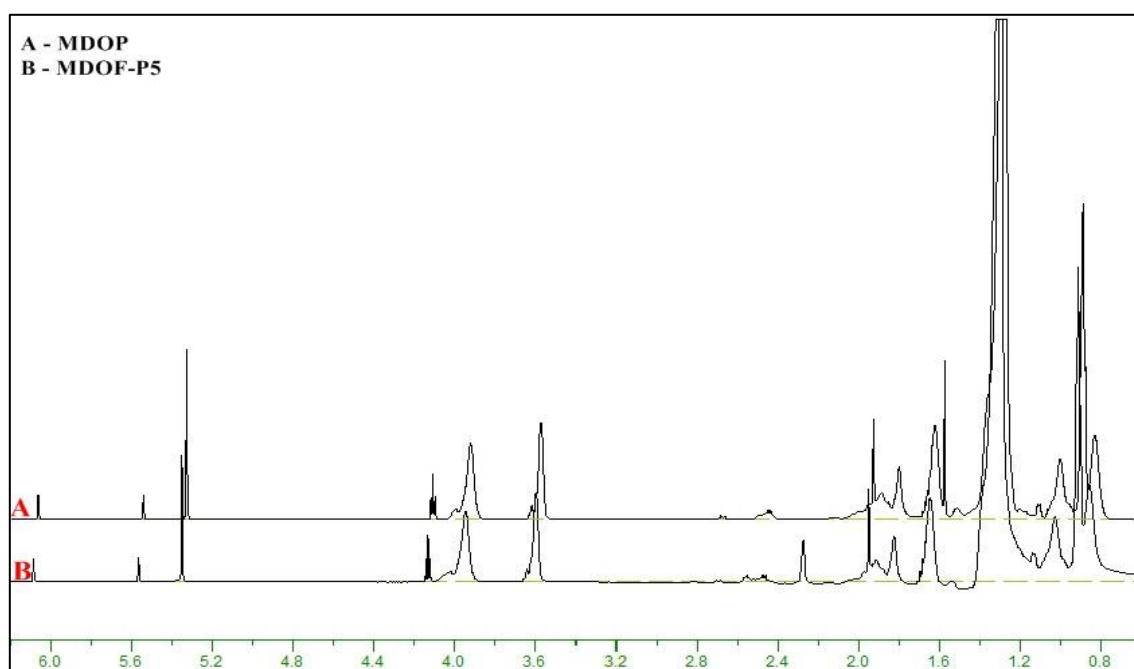
Tablica 16. Molarni udjeli komonomera u polimeru i zaostalih monomera ( $x(M)$ ) određeni  $^1H$  NMR metodom

Polimer	MDOF-P5	MDOP5
$x(MMA)_{teor.}/\%$	35,15	37,00
$x(DDMA)_{teor.}/\%$	20,90	22,00
$x(ODMA)_{teor.}/\%$	38,95	41,00
$x(DMAEM)_{teor.}/\%$	5	-
$I_p(-O-CH_3)$	0,2174	0,2687
$I_p(-O-CH_2-)$	0,2835	0,3183
$I_p(-C=CH-H)$	0,0118	0,0144
$I_p(-N-CH_3)$	0,0476	-
$x(MMA)/\%$	33,83	36,01
$x(ODMA+DDMA)/\%$	62,47	63,99
$x(DMAEM)/\%$	3,70	-
$x(M)/\%$	1,84	1,93



Slika 33. <sup>1</sup>H NMR spektar MDOP5 polimera

Reakcije polimerizacije u kojima sudjeluje više od dva monomera kompleksnije su od binarnih reakcija polimerizacije pa se sastav sintetiziranog polimera razlikuje u odnosu na sastav smjese monomera, no odstupanje je vrlo malo (1,05 %) što je u granicama mjerne nesigurnosti uređaja.



Slika 34. Usporedba <sup>1</sup>H NMR spektara MDOF-P5 i MDOP5 polimera

S obzirom da su u ispitivanjima niskotemperaturnih svojstava korišteni i polimeri većih molekulskih masa koji su prethodno sintetizirani i analizirani  $^1\text{H}$  NMR spektroskopijom, njihov je sastav dan u Tablici 17.

Tablica 17. Molarni udjeli komonomera u polimerima PA0P i PA0,1P te zaostalih monomera ( $x(M)$ ) određeni  $^1\text{H}$ -NMR metodom

Polimer	PA0P	PA0,1P
$I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)$	1,0000	1,0000
$I_p(-\text{O}-\text{CH}_2-)$	1,2758	1,1718
$I_p(-\text{C}=\text{CH}-\text{H})$	0,0160	0,0286
$x(\text{MMA})/\%$	34,32	36,26
$x(\text{ODMA}+\text{DDMA})/\%$	65,68	63,74
$x(\text{M})/\%$	1,65	3,06

#### 4.5. Ispitivanje utjecaja sintetiziranog PAMA aditiva na niskotemperaturna svojstva mješavina dizelskog goriva (HCU) i *n*-butanola (*n*-B)

U radu su ispitana niskotemperaturna svojstva mješavina dizelskog goriva s različitim udjelima *n*-butanola i uz dodatak različitih koncentracija sintetiziranog PAMA aditiva (100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm). Tablica sa ukupnim rezultatima mjerenja dana je u prilogu (Prilog 1.).

U Tablici 18. prikazane su točke filtrabilnosti dizelskog goriva, bez dodatka *n*-butanola, sa različitim koncentracijama sintetiziranog PAMA aditiva. Aditiv dodan u dizelsko goriva bez disperzne komponente označen je kao PAHCU, a sa disperznom komponentom kao d-PAHCU. Iz tabličnih podataka vidljivo da dodatak aditiva (sa i bez disperzne komponente) ne uzrokuje promjenu točke filtrabilnosti.

Tablica 18. Točka filtrabilnosti (CFPP) čistog dizelskog goriva bez aditiva i uz dodatak sintetiziranog PAMA aditiva

	bez aditiva	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
točka filtrabilnosti (°C) sa PAHCU	-8	-9	-9	-8	-9	-9
točka filtrabilnosti (°C) sa d-PAHCU	-8	-8	-9	-8	-9	-8

U Tablici 19. dane su točke filtrabilnosti (CFPP), tečenja (PP) i zamućenja (CP) za dizelsko gorivo, bez dodatka *n*-butanola, te bez sintetiziranog PAMA aditiva i aditivom u koncentraciji od 500 ppm. Dobiveni rezultati pokazuju da dodatak aditiva nema utjecaja na točku filtrabilnosti i zamućenja, no točka tečenja se snizi za 6 °C, odnosno s -18 °C na -24 °C.

Tablica 19. Utjecaj aditiva u koncentraciji od 500 ppm na točku filtrabilnosti, tečenja i zamućenja dizelskog goriva

	<b>bez aditiva</b>	<b>500 ppm PAHCU</b>	<b>500 ppm d-PAHCU</b>
točka filtrabilnosti (°C)	-8	-9	-8
točka tečenja (°C)	-18	-24	-24
točka zamućenja (°C)	-8	-9	-9

Tablica 20. daje točke filtrabilnosti (CFPP) i tečenja (PP) pri različitim volumnim udjelima *n*-butanola i koncentraciji aditiva od 500 ppm. Iz rezultata je vidljivo da ne dolazi do promjene u točkama filtrabilnosti i tečenja pri različitim volumnim udjelima dizelskog goriva i *n*-butanola.

Tablica 20. Utjecaj promjene volumnih udjela dizelskog goriva i *n*-butanola na točku filtrabilnosti i točku tečenja pri koncentraciji aditiva od 500 ppm

		<b>HCU/<i>n</i>-B</b>	<b>HCU/<i>n</i>-B</b>	<b>HCU/<i>n</i>-B</b>
		100/0	95/5	90/10
točka filtrabilnosti (°C)	PAHCU	-9	-8	-9
	d-PAHCU	-8	-9	-8
točka tečenja (°C)	PAHCU	-24	-24	-24
	d-PAHCU	-24	-24	-24

S obzirom da nije došlo do promjene točke filtrabilnosti pri različitim udjelima *n*-butanola ni sa dodatkom sintetiziranog PAMA aditiva, dodan je i WASA aditiv u koncentraciji od 150 ppm. WASA aditiv raspršuje parafinske kristale koji se stvaraju u gorivu i na taj način onemogućava njihovo taloženje u obliku krute faze na dnu spremnika s gorivom. Nakon što se PAHCU aditivu dodao i WASA aditiv i dalje nije bilo pomaka u temperaturi. Izmjerena je i točka filtrabilnosti sa aditivom veće mase (PA0P) i WASA aditivom. Iz Tablice 21. vidljivo je da nije došlo do promjene točke filtrabilnosti. S obzirom da je PAHCU 50% otopina, a PA0P

25% otopina, PAHCU aditiv se dodaje u koncentraciji od 500 ppm, a PA0P u koncentraciji od 1000 ppm.

Tablica 21. Utjecaj dodatka aditiva veće molekulske mase i WASA aditiva na točku filtrabilnosti (CFPP) pri različitim volumnim udjelima dizelskog goriva i *n*-butanola

točka filtrabilnosti (°C)	HCU/ <i>n</i> -B	HCU/ <i>n</i> -B	HCU/ <i>n</i> -B
	100/0	95/5	90/10
PAHCU (500 ppm)+ WASA (150 ppm)	-9	-9	-9
PA0P (1000 ppm) + WASA (150 ppm)	-9	-9	-9

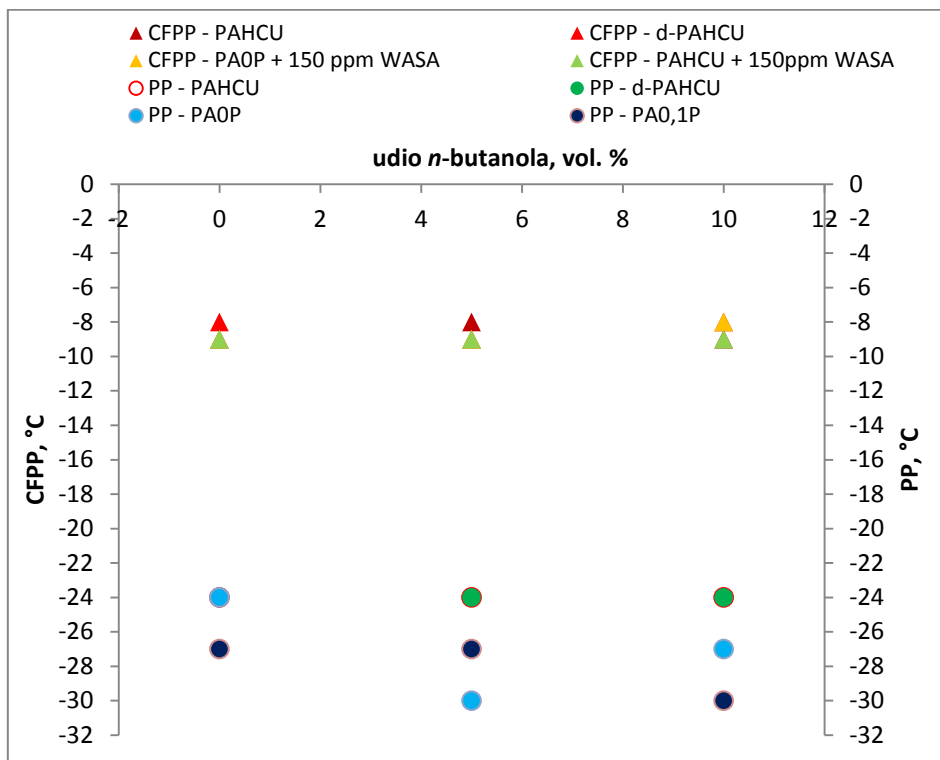
U Tablici 20. vidjelo se da se dodatkom aditiva dizelskom gorivu točka tečenja snizila za 6 °C, no za mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola nije imala utjecaja na točku tečenja. Kako bi se točka tečenja pokušala dodatno sniziti, napravljene su analize s polimernim aditivima većih molekulskih masa (PA0P i PA0,1P). Kao što je prethodno navedeno, s obzirom da se radi o 25 % mas. otopinama, u mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola dodano je 1000 ppm aditiva. Iz Tablice 22. vidljivo je da se sa PA0P aditivom točka tečenja za mješavinu volumnog odnosa 95/5 snizi na -30 °C, dok je pri volumnom odnosu 90/10 -27 °C. S aditivom PA0,1P točka tečenja kod čistog dizelskog goriva snižena je na -27 °C, kao i kod mješavina volumnog odnosa 95/5, dok je kod volumnog odnosa 90/10 najniža i iznosi -30 °C.

Tablica 22. Utjecaj aditiva veće molekulske mase na točku tečenja (PP) pri različitim volumnim udjelima dizelskog goriva i *n*-butanola

točka tečenja (°C)	HCU/ <i>n</i> -B	HCU/ <i>n</i> -B	HCU/ <i>n</i> -B
	100/0	95/5	90/10
PA0P	-24	-30	-27
PA0,1P	-27	-27	-30

Na Slici 34. grafički su prikazani rezultati dobiveni mjerenjem točaka filtrabilnosti (CFPP) i tečenja (PP) za sintetizirane aditive pri koncentraciji od 500 ppm i volumnim udjelima dizelskog goriva/*n*-butanola: 100/0, 95/5 i 90/10. Vidljivo je da različiti volumni udjeli dizelskog goriva i *n*-butanola, različite mase aditiva, pa čak ni dodatak WASA aditiva nemaju utjecaj na sniženje točke filtrabilnosti te se njene vrijednosti stalno kreću oko -8 °C ili -9 °C.

Točka tečenja (PP) snizila se dodatkom *n*-butanola, no dodavanjem PAHCU i d-PAHCU aditiva nema daljnjeg snižavanja. Dodatkom polimernih aditiva većeg masenog prosjeka (PA0P i PA0,1P) točka tečenja snižena je na -30 °C.



Slika 35. Grafički prikaz promjene točke filtrabilnosti (CFPP) i točke tečenja (PP) pri različitim volumnim udjelima dizelskog goriva i *n*-butanola te uz dodatak aditiva

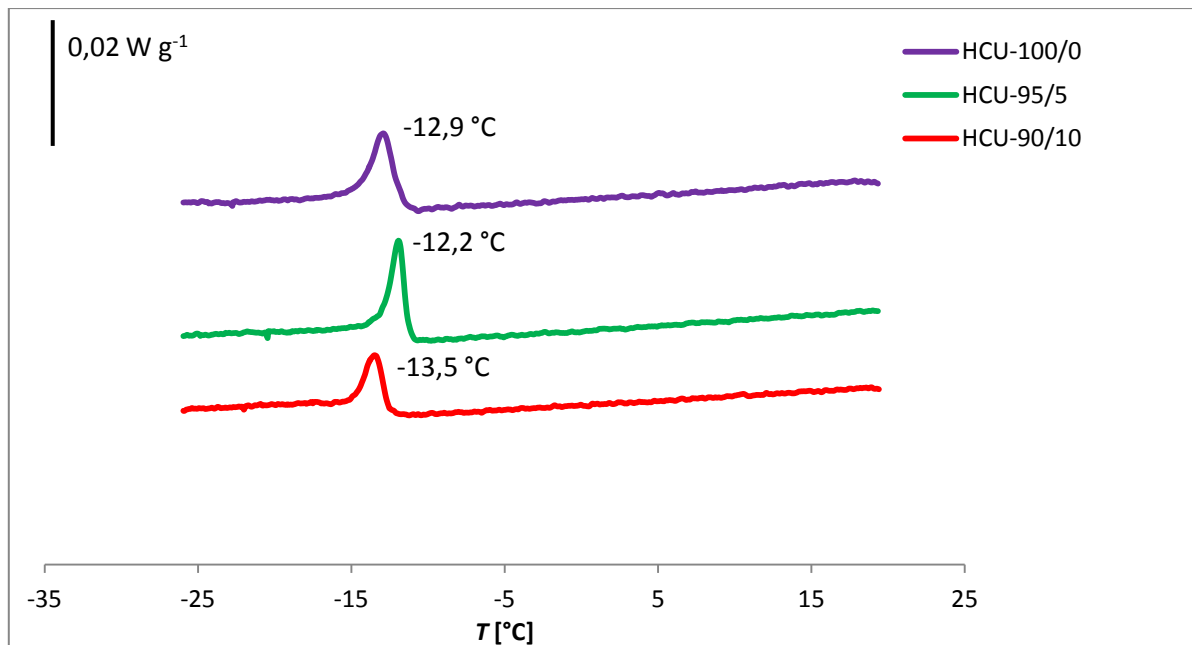
#### 4.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija omogućuje brzu i pouzdanu karakterizaciju različitih vrsta naftnih derivata. Eksperimenti hlađenja daju važne informacije o entalpijskom ponašanju i kristalizaciji naftnih derivata.

U ovom radu ispitivana je sposobnost kristalizacije parafina u dizelskom gorivu sa i bez dodatka aditiva, kao i u kombinaciji sa *n*-butanolom, pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije.

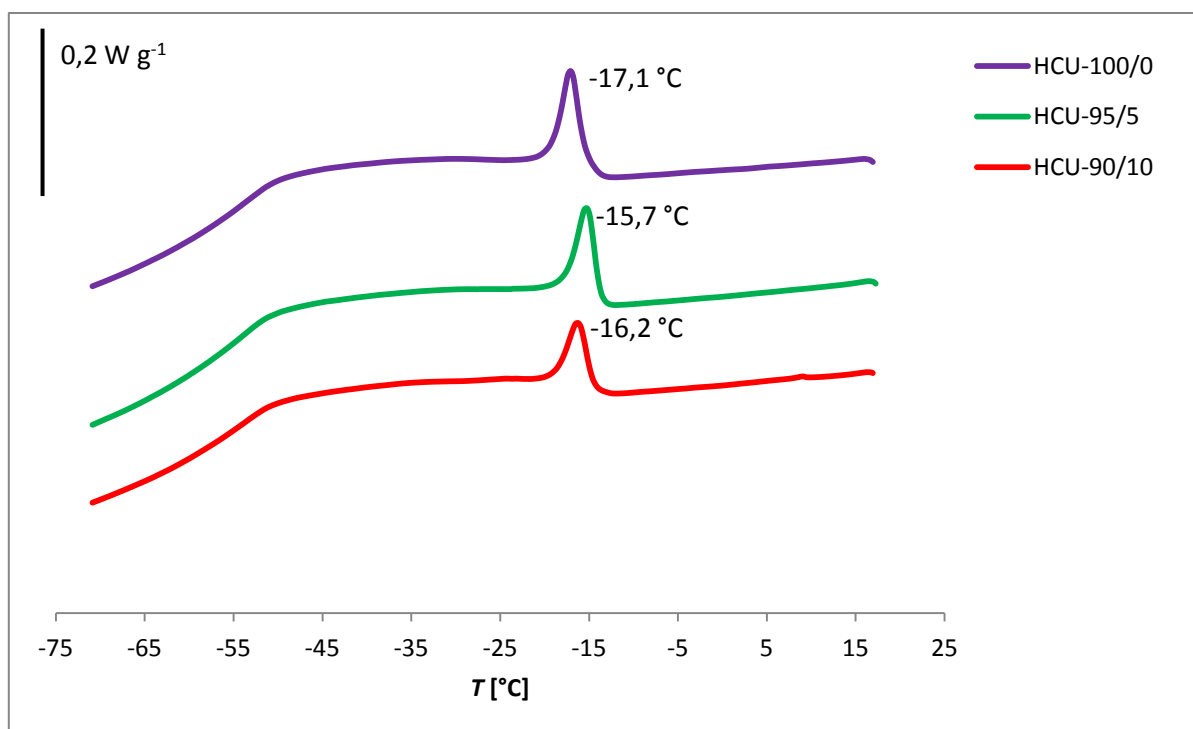
Na Slikama 36 – 42 prikazane su krivulje hlađenja uzoraka od 20 °C do -30 °C pri čemu se hlađenje odvija brzinom od 1 °C/min, a zatim i krivulje hlađenja od 20 °C do -80 °C s brzinom promjene temperature od 10 °C/min.

Na Slici 36. prikazane su DSC krivulje hlađenja čistog dizelskog goriva (HCU-100/0) i mješavina s *n*-butanolom u volumnim udjelima 95/5 i 90/10, bez dodatka aditiva.



Slika 36. DSC krivulje hlađenja dizelskog goriva uz dodatak *n*-butanola

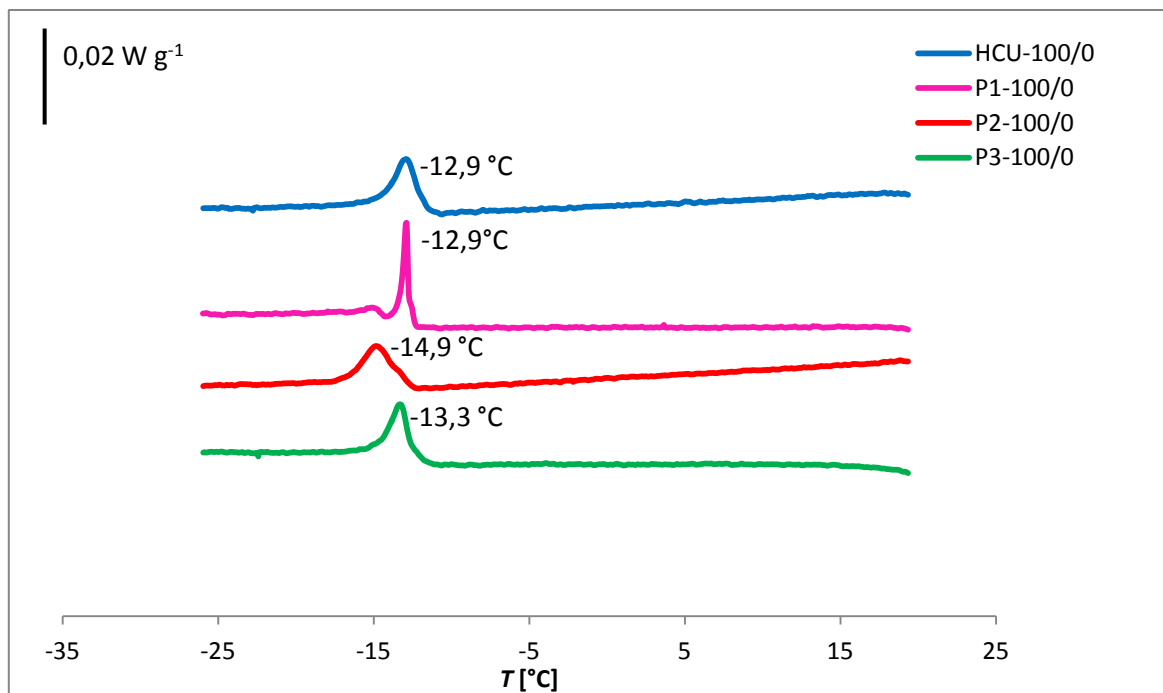
Vidljivo je da je pri koncentraciji od 5 % vol. *n*-butanola došlo do malog pomaka egzotermnog vrha prema višoj temperaturi ( $-12,2^\circ\text{C}$ ), a kod 10 % vol. prema nižim temperaturama ( $-13,5^\circ\text{C}$ ). Iako dolazi do pomaka temperature dodatkom *n*-butanola dizelskom gorivu, razlike u temperaturi su jako male te se maksimumi vrhova kristalizacije nalaze se unutar  $1^\circ\text{C}$  i dodatak *n*-butanola do 10 % vol. nema značajan utjecaj na pomak maksimuma kristalizacije. Dodatakom *n*-butanola smanjuje se površina ispod egzotermnog signala jer se smanjenjem udjela dizela smanjuje i sadržaj parafina a time i entalpija kristalizacije. Provedeno je i hlađenje od  $20^\circ\text{C}$  do  $-80^\circ\text{C}$  te je na Slici 37. prikazan utjecaj *n*-butanola na sniženje, odnosno povećanje temperature kristalizacije. Kao i u prethodnom slučaju, s koncentracijom od 5 % vol. *n*-butanola temperatura se u odnosu na čisti dizel pomiče prema nešto višim temperaturama ( $-15,7^\circ\text{C}$ ), dok se sa višom koncentracijom *n*-butanola pomiče do temperature od ( $-16,2^\circ\text{C}$ ). Površine ispod pikova se također smanjuju što je znak da nastaje manje kristala parafina, razmjerno udjelu butanola (više butanola, manja entalpija kristalizacije). U ovom slučaju hlađenje se provodi brže ( $10^\circ\text{C/min}$ ), ali do nižih temperatura ( $-80^\circ\text{C}$ ). Kao i u prethodnom slučaju temperaturna razlika vrhova kristalizacije u odnosu na čisto dizelsko gorivo je mala te dodatak *n*-butanola do 10 % vol. nema značajan utjecaj na promjenu temperature.



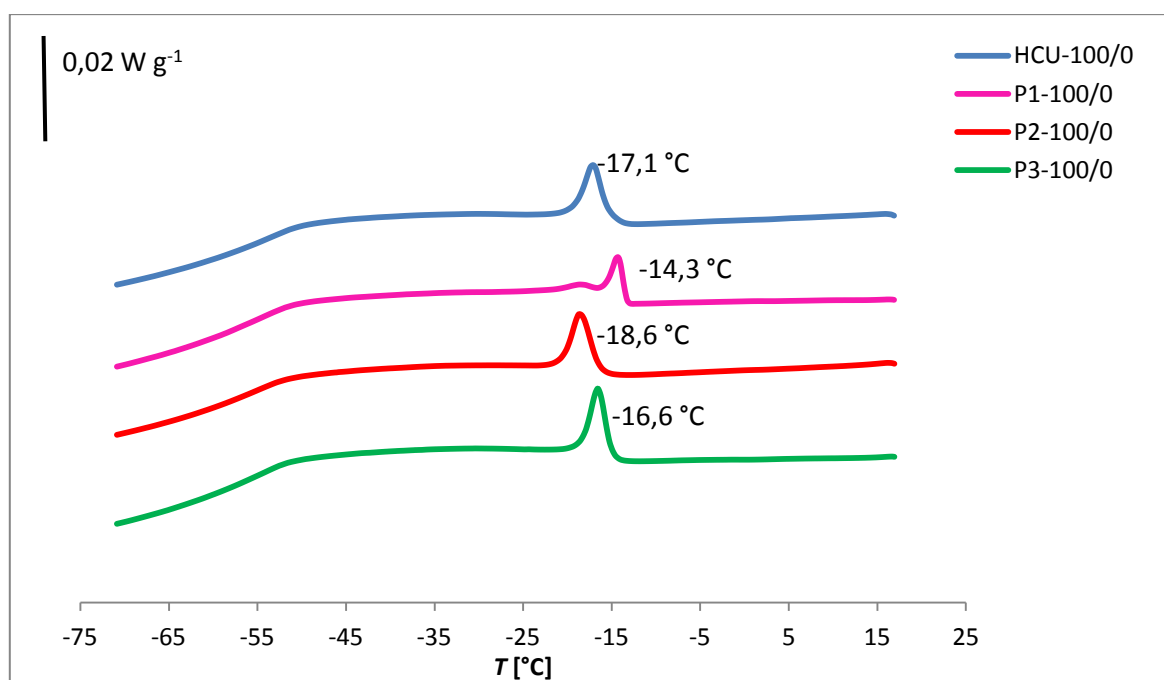
Slika 37. DSC krivulje hlađenja dizelskog goriva uz dodatak *n*-butanola i uz brzinu hlađenja od 10 °C/min

Slika 38. prikazuje DSC krivulje dizelskog goriva bez i sa dodatkom aditiva različitih masa. P1 oznaka je za aditiv PA0P, P2 predstavlja PA0,1P, dok je P3 PAHCU aditiv. Navedene oznake koristit će se na svim grafičkim prikazima DSC krivulja. Kod krivulje čistog dizelskog goriva javlja se vrh na -12,9 °C. Dodatak P1 aditiva ne utječe na temperaturu kristalizacije (-12,9 °C), no dodatkom P2 aditiva kristalizacija parafina događa se pri nižim temperaturama (-14,9 °C). Dodatkom P3 aditiva kristalizacija parafina također se pomiče prema nižim temperaturama (-13,3 °C), no manje u odnosu na P2 aditiv. Dodatkom aditiva veće mase smanjuju se površine ispod pikova.





Slika 38. DSC krivulje hlađenja dizelskog goriva uz dodatak aditiva

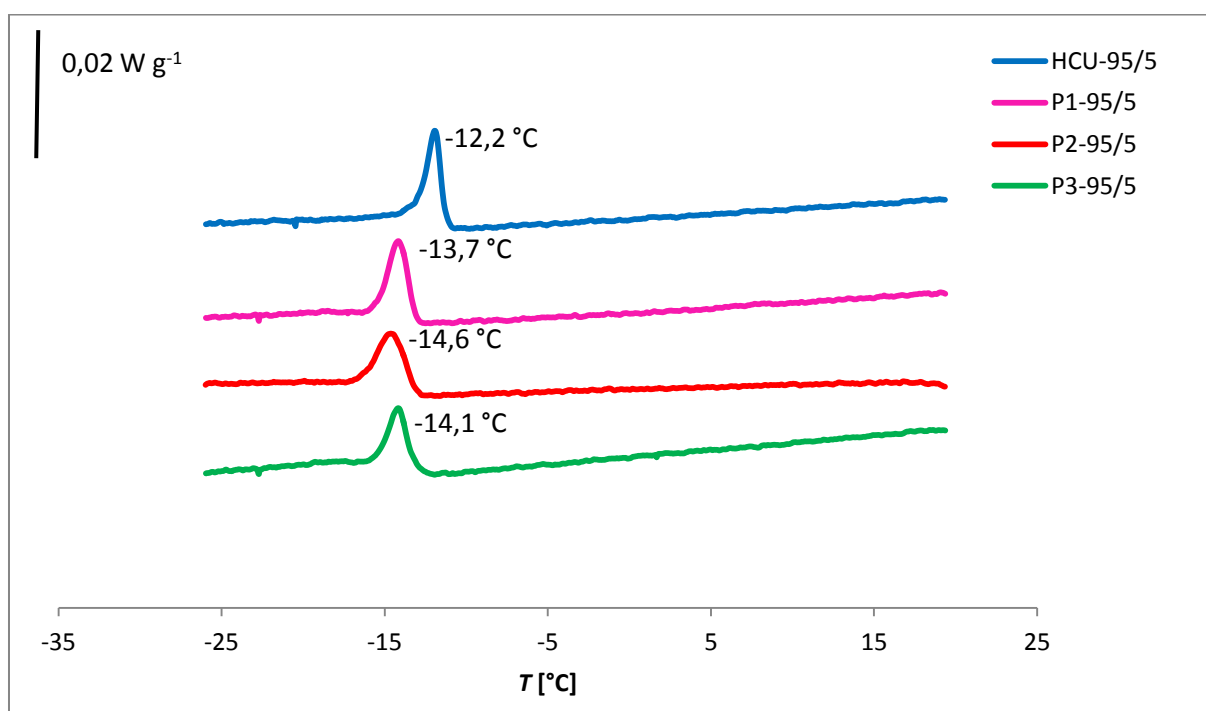


Slika 39. DSC krivulje hlađenja dizelskog goriva uz dodatak aditiva

Pri hlađenju s većom brzinom promjene temperature dolazi do izraženijih promjena u temperaturama kristalizacije i utjecaja aditiva na kristalizaciju parafina u dizelskom gorivu. Kod dizelskog goriva bez dodatka aditiva pik se javlja pri temperaturi od -17,1 °C. Dodatkom

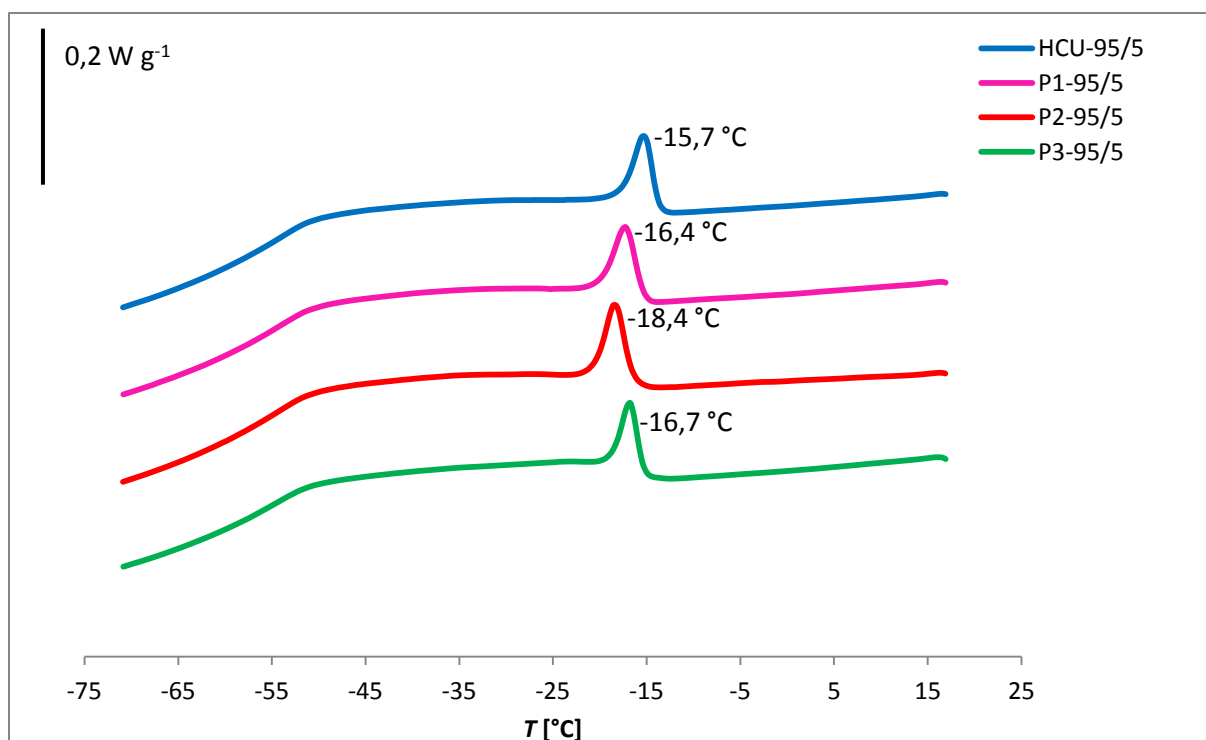
aditiva P1 i P3 vrh se pomiče prema višim temperaturama (-14,3 °C i -16,6 °C) što znači da zbog interakcija molekula aditiva i parafina viših molekulskih masa dolazi do ranije kristalizacije parafina. Dodatkom aditiva P2 temperatura kristalizacije pomiče se na nižu temperaturu (-18,6 °C).

Na Slici 40. prikazane su DSC krivulje dizelskog goriva sa dodatkom *n*-butanola u koncentraciji 5 % vol. te dodatkom aditiva. Vidljivo je da se dodatkom aditiva temperatura kristalizacije pomiče prema nižim temperaturama, a to je najviše izraženo kod P2 aditiva (-14,6 °C) koji ima najveću molekulsku masu. Također je vidljivo da su površine ispod pikova manje kod mješavina u koje je dodan aditiv u odnosu na mješavinu bez aditiva.



Slika 40. DSC krivulje hlađenja dizelskog goriva uz dodatak *n*-butanola u koncentraciji 5 % vol. i aditiva

Kod procesa hlađenja sa širim temperaturnim područjem također je vidljiv trend pomaka vrha krivulje prema nižim temperaturama (Slika 41.) Najveći pomak ostvaren je sa P2 aditivom (-18,4 °C), odnosno aditivom najveće molekulske mase.

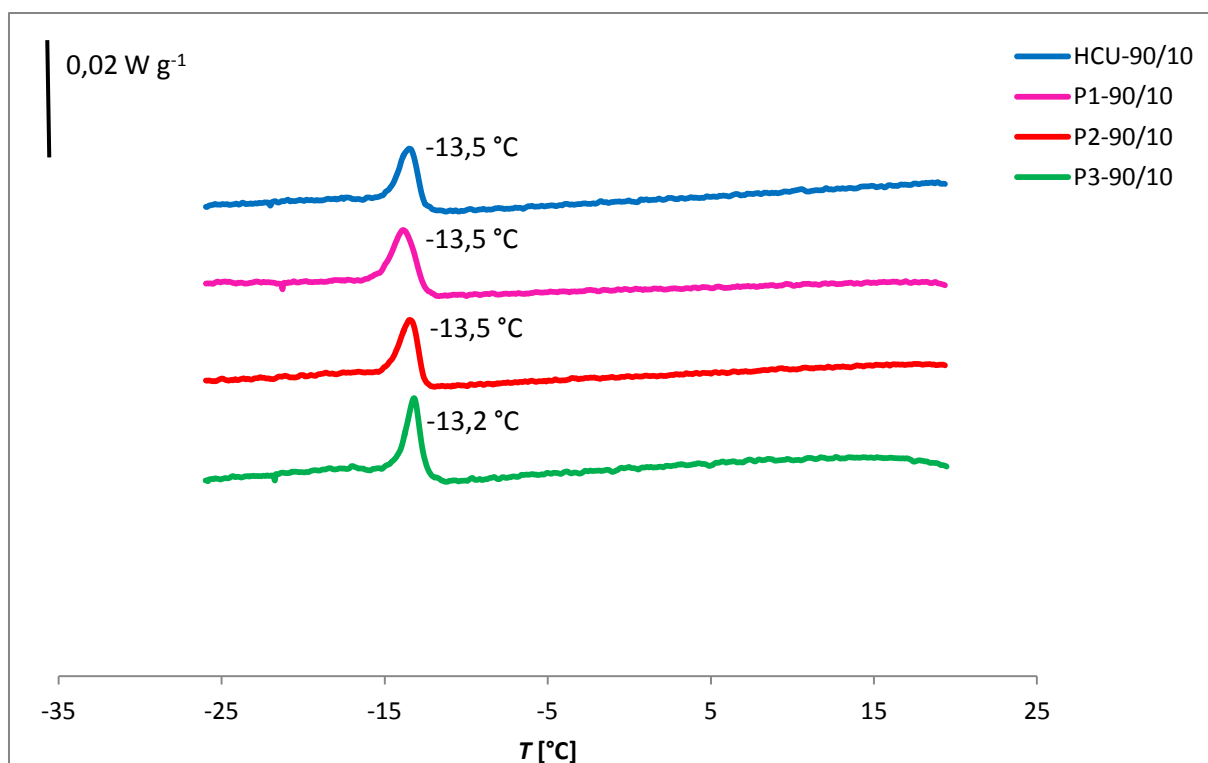


Slika 41. DSC krivulje hlađenja dizelskog goriva uz dodatak *n*-butanola u koncentraciji 5% vol. i aditiva

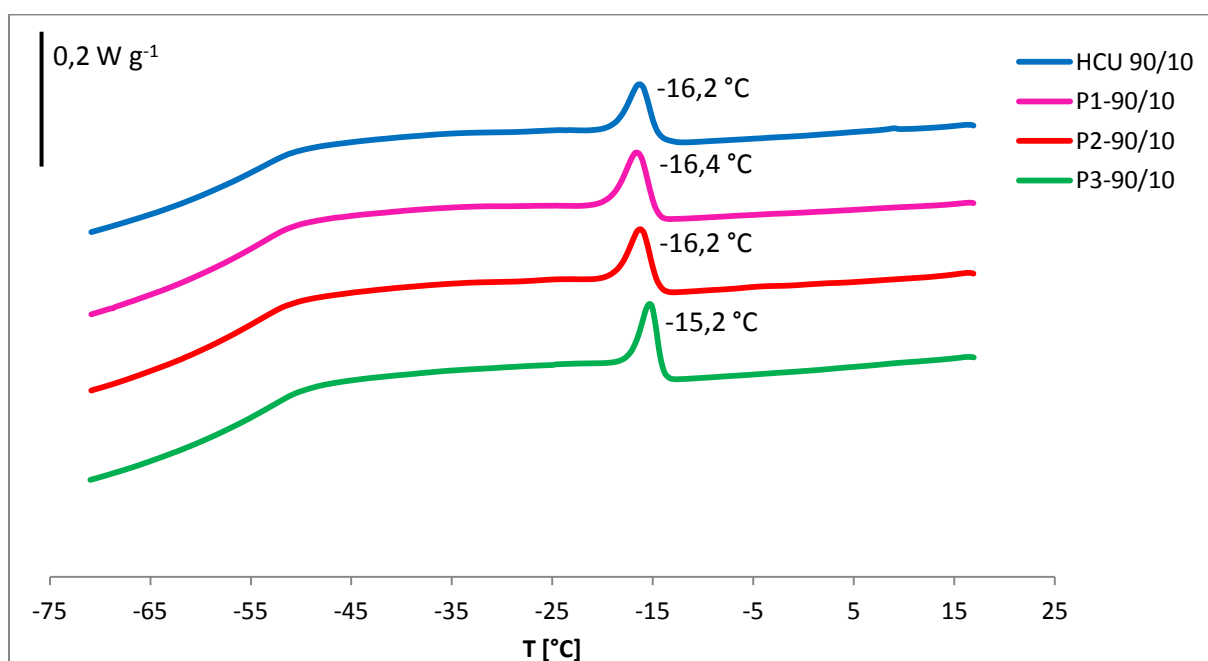
Slika 42. prikazuje DSC krivulje dizelskog goriva sa *n*-butanolom dodanim u volumnom udjelu od 10 % te dodatkom aditiva. Vidljivo je da dodatak aditiva pri koncentraciji *n*-butanola od 10 % vol. nema značajan utjecaj na pomak temperature kristalizacije. Dodatkom aditiva P3 temperatura je pomaknuta prema višoj (-13,2 °C), a dodatkom aditiva većih molekulskih masa (P1 i P2) temperature ostaju iste kao i u slučaju bez aditiva.

U širem temperaturnom području (Slika 43.) promjena temperature više dolazi do izražaja, pa je vidljivo da se sa dodatkom aditiva P3 temperatura pomakne za 1 °C prema višoj temperaturi, sa aditivom P2 temperatura ostaje nepromijenjena, dok dodatak aditiva P1 pomiče temperaturu prema nižoj za 0,2 °C.

Ako se obrati pažnja na površine ispod pikova na Slikama 42. i 43. vidi se da su površine u svim slučajevima gotovo jednake što znači da dodani aditiv nema značajan utjecaj na smanjenje količine nastanka kristala parafina i njihovu veličinu.



Slika 42. DSC krivulje hlađenja dizelskog goriva uz dodatak *n*-butanola u koncentraciji 10 % vol. i aditiva



Slika 43. DSC krivulje hlađenja dizelskog goriva uz dodatak *n*-butanola u koncentraciji 10 % vol. i aditiva

Kod svih DSC krivulja pojavio se samo jedan signal, odnosno vrh, što je znak da parafini nižih i viših molekulskih masa kristaliziraju istovremeno, odnosno, da kristaliziraju pri vrlo sličnim temperaturama.

U Tablici 23. dane su sve vrijednosti početnih ( $T_{\text{poč}}$ ), i maksimalnih temperatura kristalizacije ( $T_k$ ) te specifičnih entalpija kristalizacije ( $\Delta H$ ) mješavina dizelskog goriva (DG) i *n*-butanola (*n*-B) bez i sa dodatkom aditiva za hlađenje uz brzinu promene temeprature od 20 °C do -30 °C dok su u Tablici 24. prikazane navedene vrijednosti za šire temperaturno područje hlađenja (od 20 °C do -80 °C).

Tablica 23. Temperatura početka ( $T_{\text{poč}}$ ), temperatura maksimuma kristalizacije ( $T_k$ ) i specifična entalpija kristalizacije ( $\Delta H$ ) mješavina dizelskog goriva (DG) i *n*-butanola (*n*-B) bez i sa dodatkom aditiva za hlađenje uz manju brzinu promjene temperature

DG / <i>n</i> -B	Aditiv	$T_{\text{poč}}$ , °C	$T_k$ , °C	$\Delta H$ , Jg <sup>-1</sup>
100/0	-	-11,7	-12,9	2,65
	P1	-12,7	-12,9	5,27
	P2	-13,1	-14,9	2,35
	P3	-12,4	-13,3	3,64
95/5	-	-11,5	-12,2	1,08
	P1	-12,7	-13,7	1,96
	P2	-13,1	-14,6	3,48
	P3	-13,2	-14,1	1,98
90/10	-	-12,6	-13,5	1,37
	P1	-12,7	-13,5	7,73
	P2	-12,6	-13,5	4,22
	P3	-12,5	-13,2	0,79

Tablica 24. Temperatura početka ( $T_{\text{poč}}$ ), temperatura maksimuma kristalizacije ( $T_k$ ) i specifična entalpija kristalizacije ( $\Delta H$ ) mješavina dizelskog goriva (DG) i *n*-butanola (*n*-B) bez i sa dodatkom aditiva za hlađenje uz veću brzinu promjene temperature

DG / <i>n</i> -B	Aditiv	$T_{\text{poč}}, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Jg}^{-1}$
100/0	-	-15,1	-17,1	5,41
	P1	-13,2	-14,3	5,95
	P2	-16,3	-18,6	5,10
	P3	-14,9	-16,6	6,53
95/5	-	-13,8	-15,7	2,04
	P1	-14,3	-16,4	3,39
	P2	-16,3	-18,4	4,73
	P3	-15,2	-16,7	4,61
90/10	-	-14,3	-16,2	3,61
	P1	-14,6	-16,6	4,51
	P2	-14,4	-16,2	3,77
	P3	-13,3	-15,2	5,56

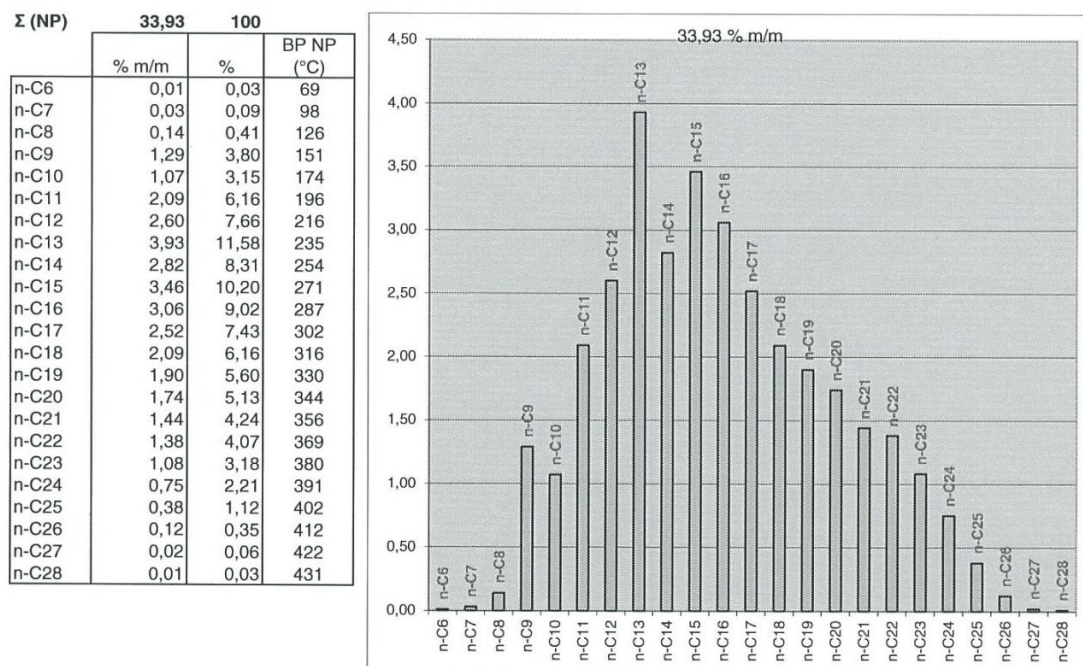
#### 4.7. Raspodjela parafina

Parafini su vrlo povoljne komponente dizelskog goriva. Dizelsko gorivo uz parafine sadrži i druge skupine poput naftena i aromata koji nisu toliko povoljni za sagorijevanje. Parafini su najpovoljnija vrsta ugljikovodika s gledišta čistog i potpunog izgaranja u motorima s kompresijskim paljenjem. No, s druge strane, imaju loša niskotemperaturna svojstva koja se mogu poboljšati procesom izomerizacije.<sup>31</sup>

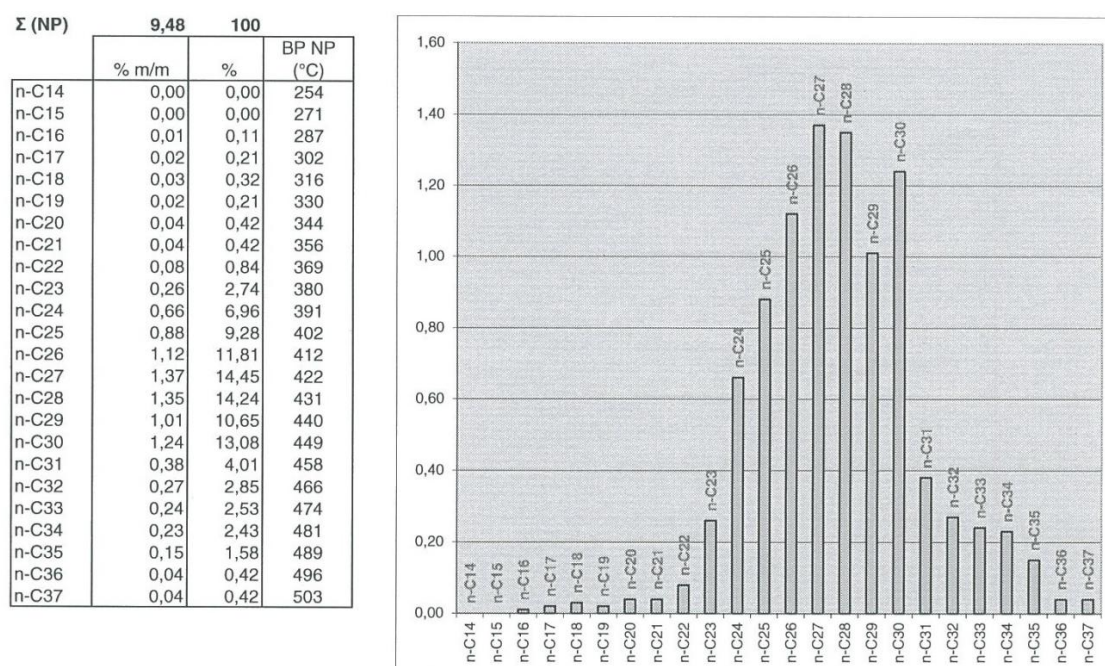
Na Slikama 44 – 46 prikazana je raspodjela *n*-parafina u dizelskom gorivu i baznim uljima dobivena plinskom kromatografijom. Vidljivo je da uzorak dizelskog goriva (Slika 44.) sadrži više kapljeviti parafina ( $C_5 - C_{17}$ ) u odnosu na bazna ulja (Slika 45. i 46.) koja su bogatija čvrstim parafinima ( $C_{16}-C_{78}$ ).

Dizelsko gorivo sadrži parafine u rasponu od  $C_6 - C_{28}$ . Kapljeviti parafini čine 23,02 % m/m mase ukupnog uzorka, od čega je najviše  $C_{13}$  (3,93 % m/m). Temperatura vrelišta povećava se

porastom molekulske mase parafina, odnosno porastom broja atoma ugljika u parafinu. Ako se usporede vrelišta parafina u dizelskom gorivu sa vrelištima parafina u uzorcima baznih ulja, vidljivo je da bazna ulja imaju više vrelište s obzirom da bazna ulja sadrže veće koncentracije čvrstih parafina, odnosno parafine većih molekulskih masa. Taloženjem parafina može doći do čepjenja mjernih i regulacijskih instrumenata, ventila pumpi i filtera.



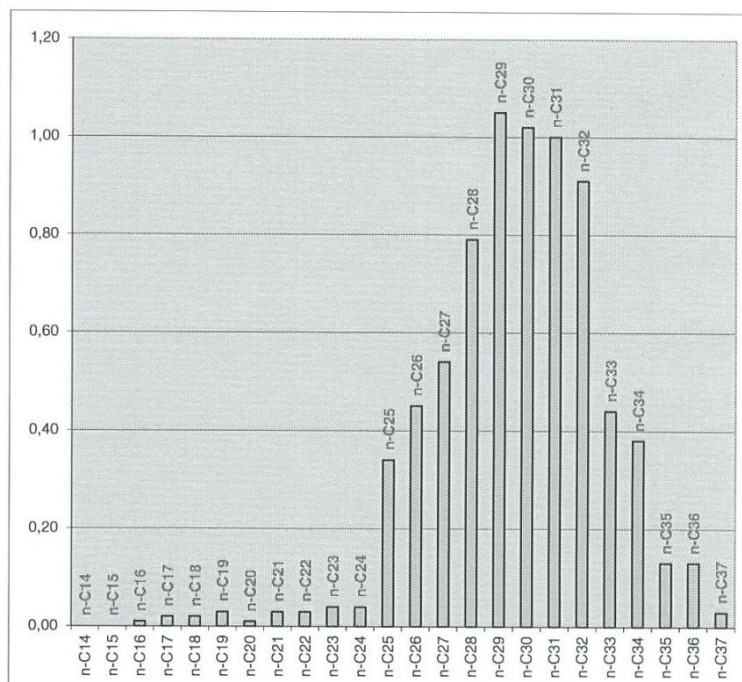
Slika 44. Raspodjela *n*-parafina u uzorku dizelskog goriva



Slika 45. Raspodjela *n*-parafina u uzorku baznog ulja 1



$\Sigma$ (NP)	7,44	100	BP NP (°C)
	% m/m	%	
n-C14	0,00	0,00	254
n-C15	0,00	0,00	271
n-C16	0,01	0,13	287
n-C17	0,02	0,27	302
n-C18	0,02	0,27	316
n-C19	0,03	0,40	330
n-C20	0,01	0,13	344
n-C21	0,03	0,40	356
n-C22	0,03	0,40	369
n-C23	0,04	0,54	380
n-C24	0,04	0,54	391
n-C25	0,34	4,57	402
n-C26	0,45	6,05	412
n-C27	0,54	7,26	422
n-C28	0,79	10,62	431
n-C29	1,05	14,11	440
n-C30	1,02	13,71	449
n-C31	1,00	13,44	458
n-C32	0,91	12,23	466
n-C33	0,44	5,91	474
n-C34	0,38	5,11	481
n-C35	0,13	1,75	489
n-C36	0,13	1,75	496
n-C37	0,03	0,40	503

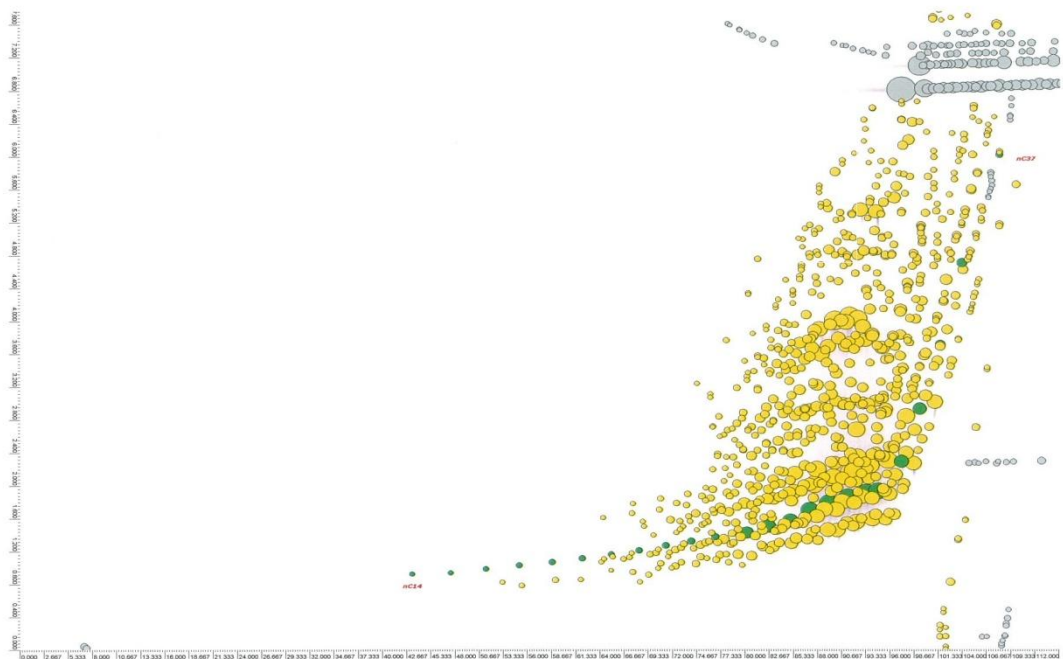


Slika 46. Raspodjela *n*-parafina u uzorku baznog ulja 2

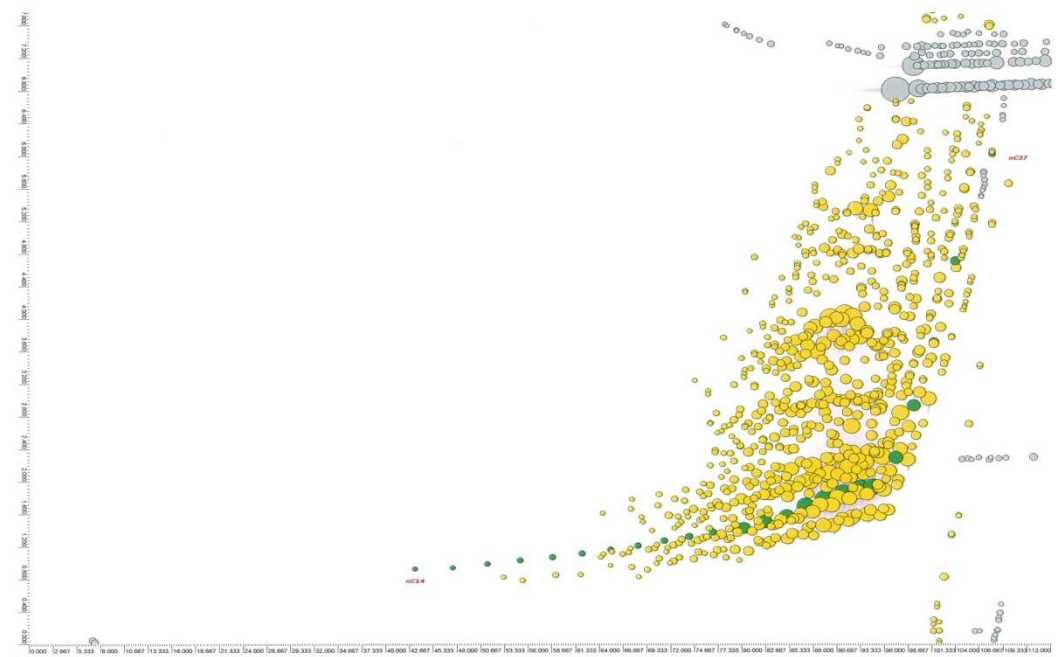
Uzorci baznih ulja sadrže samo 0,03 % m/m mase kapljevitih parafina ukupnog uzorka dok ostatak čine čvrsti parafini te su zbog toga bazna ulja viskozija od dizelskog goriva. Bazno ulje 1 sadrži najviše C<sub>27</sub> parafina, a bazno ulje 2 C<sub>29</sub> parafina. Temperatura vrelišta parafina baznih ulja viša je nego u dizelskom gorivu.

Provedena je i sveobuhvatna dvodimenzionalna plinska kromatografija (GCxGC) te je na Slikama 46. i 47. prikazana raspodjela *n*-alkana, *izo*-alkana i aromata u uzorcima baznih ulja. Zelena boja predstavlja *n*-alkane, žuta *izo*-alkane, a siva aromate. Rezultati sveobuhvatne plinske kromatografije temelje se na vremenu zadržavanja (x-os) i različitoj polarnosti spojeva (y-os) u uzorcima baznih ulja. Iako su *n*-alkani izrazito nepolarni spojevi, vidljivo je da se njihova polarnost povećava porastom broja ugljikovih atoma. *Izo*-alkani su u odnosu na *n*-alkane polarniji spojevi, a aromate karakterizira najveća polarnost i najdulje vrijeme zadržavanja. Na Slici 46. prikazana je raspodjela *n*-alkana, *izo*-alkana i aromata u baznom ulju 1, a na Slici 47. u baznom ulju 2.





Slika 46. Raspodjela *n*-alkana, *izo*-alkana i aromata u baznom ulju 1



Slika 47. Raspodjela *n*-alkana, *izo*-alkana i aromata u baznom ulju 2

## 5. ZAKLJUČAK

U radu su ispitivana niskotemperaturna svojstva smjesa dizelskog goriva i biobutanola bez i sa dodatkom sintetiziranog PAMA aditiva.

Reakcija kopolimerizacije metakrilatnih monomera provedena je radikalskim mehanizmom do visoke konverzije od 89,3 %. Kromatografijom na propusnom gelu utvrđeno je da krivulje raspodjele molekulskih masa sintetiziranog PAMA aditiva prate trend krivulja ispitivanih komercijalnih aditiva Keroflux 150c i CP 7870 C-MDFI te da su prosječne molekulske mase sintetiziranog i navedenih komercijalnih aditiva slične. Termogravimetrijska analiza komercijalnih aditiva (Keroflux 150c, Keroflux 6170, Keroflux 6180, CP 7870 C-MDFI) pokazala je da se polimeri u navedenim aditivima počinju raspadati pri temperaturama između 355 °C i 365 °C. Najstabilnijim aditivom pokazao se Keroflux 150c, što znači da je potrebna nešto viša temperatura u odnosu na ostale aditive kako bi došlo do njegovog raspada.

Sastav sintetiziranog polimera (MDOF-P5) određen je <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom. Rezultati pokazuju da se sastav sintetiziranog polimera od teoretskog sastava razlikuje najviše  $\pm 1,05$  % (što je u granicama mjerne nesigurnosti uređaja), ovisno o monomeru. Udio zaostalog monomera iznosi manje od 2 %.

Ispitivanja utjecaja sintetiziranog PAMA aditiva na niskotemperaturna svojstva smjesa dizelskog goriva i *n*-butanola pokazuju sljedeće:

- Dodatak sintetiziranog PAMA aditiva sa i bez disperzne komponente nema utjecaj na promjenu točke filtrabilnosti. Dodatak WASA aditiva te sintetiziranog aditiva većih molekulskih masa također nije imao utjecaja na točku filtrabilnosti.
- Točka tečenja dizelskog goriva iznosi -18 °C. Dodatak *n*-butanola dizelskom gorivu nije pokazao utjecaj na točku tečenja. Dodatkom sintetiziranog PAMA aditiva snižena je na -24 °C, dok je sa aditivima veće molekulske mase snižena na -30 °C.

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom praćene su temperaturne i entalpijske promjene u mješavinama dizelskog goriva sa različitim koncentracijama *n*-butanola te bez, odnosno sa dodatkom sintetiziranog PAMA aditiva. Na svim DSC krivuljama hlađenja uočen je samo jedan vrh što znači da parafini nižih i viših molekulskih masa (ko)kristaliziraju pri vrlo sličnim temperaturama. Rezultati su pokazali da se kod mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola temperatura kristalizacije pomiče prema nešto višim temperaturama jer dolazi do interakcija *n*-butanola sa parafinima većih molekulskih masa u dizelskom gorivu.

Vidljivo je i da se površina ispod pikova smanjuje s povećanjem udjela butanola što je znak da se stvara manje kristala parafina. Dodatak aditiva mješavinama dizelskog goriva i *n*-butanola pomiče temperaturu kristalizacije prema nešto nižim temperaturama. Dodatkom aditiva većih molekulskih masa ta je promjena jače izražena i dobro se primijeti kod procesa hlađenja u širem temperaturnom području. Kod čistog dizelskog goriva samo je sa aditivom najveće molekulske mase temperatura kristalizacije pomaknuta prema nižim temperaturama.

Raspodjela *n*-parafina u dizelskom gorivu pokazala je da *n*-parafini u ispitivanom gorivu čine 23,02 % m/m mase ukupnog uzorka, od čega je najviše C<sub>13</sub> (3,93 % m/m).

Literaturni podaci<sup>17</sup> pokazuju da metakrilatni polimeri zajedno sa kopolimerima etil/vinil-acetata spadaju u najbolje aditive za poboljšanje tečenja naftnih derivata te se najčešće primjenjuju. Djelotvornost im ovisi o duljini alkilnog segmenta u glavnom i bočnom lancu, polarnosti molekule, strukturi i sastavu kopolimera te molekulskoj masi, udjelu i raspodjeli *n*-parafina u nafti i derivatima. Sintezom aditiva sa drukčijim sastavom komonomera, odnosno sa promjenom mehanizma djelovanja aditiva možda bi se dobili bolji rezultati i postigla bolja niskotemperaturna svojstva što bi bila i smjernica za daljnje istraživanje.

## 6. POPIS SIMBOLA

% mas. – maseni udio

% vol. – volumni udio

A – anilinska točka

ABE (engl. *Acetone-butanol-ethanol*) – aceton-butanol-etanol fermentacija

API (engl. American Petroleum Institute) – Američki naftni institut

ASTM - engl. American Society for Testing and Materials – Američko društvo za ispitivanja i materijale

BASF – njem. Badische anilin und soda Fabrik – najveća svjetska kemijska tvrtka sa sjedištem u Ludwigshafenu, Njemačka

CB – cetanski broj

CEN (engl. European Committee for Standardization) – Europski odbor za normizaciju

CFPP (engl. Cold Filter Plugging Point) – točka filtrabilnosti

CFR - engl. The Cooperative Fuel Research engine – oznaka ispitnog motora za određivanje cetanskog broja

CP (engl. Cloud Point) – točka zamućenja

D1 – lako dizelsko gorivo

D2 – srednje dizelsko gorivo

D3 – teško dizelsko gorivo

DDMA – dodecil-metakrilat

DG – dizelsko gorivo

DI – dizelski indeks

DIN (njem. Deutsches Institut für Normung) – Njemački institut za normizaciju

DMAEM – dimetilaminoetil-metakrilat

DME - dimetileter

DMF - dimetilformamid

d-PAHCU – oznaka za sintetizirani MDOF-P5 aditiv sa disperznom komponentom

DSC (engl. Differential scanning calorimetry) – diferencijalna pretražna kalorimetrija

EN – europska norma

EPA (engl. Environmental Protection Agency) – Agencija za zaštitu okoliša (SAD)

FAME (engl. Fatty acid methyl esters) – metilni esteri masnih kiselina

FCC – katalitičko krekiranje

GC (engl. Gas chromatography) – plinska kromatografija

GPC (engl. Gel permeation chromatography) – kromatografija na propusnom gelu

HCU – hidrokrekirano plinsko ulje

HRN – hrvatska norma

ISO (engl. International Organization for Standardization) – Međunarodna organizacija za standardizaciju

MDFI (engl. Middle destillate low improver) – poboljšivač tečenja (aditiv)

MDOF-P5 – sintetizirani polimerni aditiv

MDOP5 – sintetizirani polimerni aditiv

MMA - metilmetakrilat

n-B – *n*-butanol

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

ODMA – oktadecil-metakrilat

OP (engl. Operability) - operabilnost

PA0P, PA0,1P – oznaka za sintetizirane polimerne aditive većih molekulskih masa

PAHCU – oznaka za sintetizirani MDOF-P5 aditiv

PAMA – poli(alkil-metakrilat)

PP (engl. Pour Point) – točka tečenja

ppm (engl. parts per million) – dijelova na milijun (koncentracija)

T95 – temperatura pri kojoj je predestiliralo 95 % uzorka dizelskog goriva

TGA (engl. Thermogravimetric analysis) – termogravimetrijska analiza

WASA (engl. Wax anti-settling additive) – disperzant parafina (aditiv)

## 7. LITERATURA

1. D. Šilić, V. Stojković, D. Mikulić, *Goriva i maziva*, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, 2012.
2. H. Liu, G. Wang, J. Zhang, *The promising fuel – biobutanol*, Beijing, P. R. China, 2013, 175 – 198.
3. M. Bannikov, S. E. Gillani, I. Vasilev, *Effect of alcohol additives on diesel engine performance and emissions*, Materials Methods & Technologies, Journal of International scientific publications, Vol. 9, 2015.
4. P. Pataková et al., *Perspectives of biobutanol production and use*, Institute of Chemical Technology Prague, Czech Republic, 2011
5. C. Jin, M. Yao, H. Liu, C. F. Lee, J. Ji, *Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel*, Renewable and sustainable Energy Reviews 15, 2011
6. [http://www.oktani.com/dizelski\\_motor.php](http://www.oktani.com/dizelski_motor.php) (pristup 2. svibnja 2016.)
7. K. Sertić Bionda, *Procesi prerade nafte*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.
8. Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
9. E. Cerić, *Nafta, procesi i proizvodi*, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012.
10. Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
11. G. Knothe, J. Kahl, J. Van Gerpen, *Diesel Handbook*, 2nd edition, AOCS, Urbana, Illinois, 2010
12. L. R. Rudnick, *Lubricant Additives Chemistry and Applications Second Edition*, Chemical industries, 978-1-4200-5964-9
13. G. Knothe, J. Kahl, J. Van Gerpen, *The biodiesel Handbook Second edition*, AOCS press, Urbana, Illinois, 2010.
14. <http://www.svijet-kvalitete.com/index.php/nafta/438-kvaliteta-dizelskih-goriva-en-591> (pristup 26. svibnja 2016.)
15. [http://www.bp.com/en\\_au/australia/products-services/lubricants.html](http://www.bp.com/en_au/australia/products-services/lubricants.html) (pristup 2. svibnja 2016.)
16. D. Bratsky, D. Stacho, *Uloga aditiva u poboljšanju svojstava dizelskih goriva*, Goriva i maziva, **46**, 1 : 57-78, 2007.

17. A. Erceg Kuzmić, M. Radošević, G. Bogdanić, J. Jelić-Balta, R. Vuković, *Polimerni aditivi za poboljšanje tecivosti nafte i plinskog kondenzata*, Kem. Ind. **56** (1) 9 – 20, 2007
18. <http://biofuel.org.uk/> (pristup 26. svibnja 2016.)
19. <http://www.conserve-energy-future.com/advantages-and-disadvantages-of-biofuels.php> (pristup 31. svibnja 2016.)
20. <http://www.biobutanol.com/Resources.html> (pristup 26. svibnja 2016.)
21. [http://worldaccount.basf.com/wa/EU/Catalog/Chemicals/pi/BASF/Brand/keroflux/brand\\_top/](http://worldaccount.basf.com/wa/EU/Catalog/Chemicals/pi/BASF/Brand/keroflux/brand_top/) (pristup 31. svibnja 2016.)
22. T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
23. A. Mendez, R. Meneghini, J. Lubkowitz, *Physical and chemical characterization of petroleum products by GS-MS*, Journal of Chromatographic science, Vol. **45**, 2007
24. J. Parlov Vuković, V. Srića, P. Novak, *Primjena spektroskopije NMR u analizi naftnih derivata i proizvoda*, Kem. Ind. **61** (11-12) 513-522, 2012.
25. Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Dizel and Heating Fuels, ASTM International, D6371-05, United states (Metoda za određivanje točke filtrabilnosti, INA, interna metoda)
26. Standard Test Method for Pour point of Petroleum products, ASTM International, D5950, United states (Metoda za određivanje točke tečenja, INA, interna metoda)
27. Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products (Optical Detection Stepper Cooling Method), ASTM International, D 5771 (Metoda za određivanje točke zamućenja, INA, interna metoda)
28. <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrm.html> (pristup 31. svibnja 2016.)
29. R. C. Y. Ong, P. J. Marriott, *A review of basic concepts in comprehensive two-dimensional gas chromatography*, Journal of Chromatographic science, Vol. **40**, 2002.
30. [http://www.nmrdb.org/new\\_predictor/index.shtml?v=v2.56.0](http://www.nmrdb.org/new_predictor/index.shtml?v=v2.56.0) (pristup 19. travnja 2016.)
31. [http://www.iea-amf.org/content/fuel\\_information/paraffins/properties](http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/paraffins/properties) (pristup 7. lipnja 2016.)



## 8. PRILOZI

Prilog 1. Niskotemperaturna svojstva mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola bez i uz dodatak sintetiziranog PAMA aditiva

		HCU, % vol.	100	95	90
		<i>n</i> -B, % vol	0	5	10
bez aditiva	0 ppm	CFPP, °C	-8	-8	
		PP, °C	-18		
		CP, °C	-8		
PAHCU	100 ppm	CFPP, °C	-9		
	200 ppm	CFPP, °C	-9		
	300 ppm	CFPP, °C	-8		
	400 ppm	CFPP, °C	-9		
	500 ppm	CFPP, °C	-9	-8	-9
		PP, °C	-24	-24	-24
		CP, °C	-9		
d-PAHCU	100 ppm	CFPP, °C	-8		
	200 ppm	CFPP, °C	-9		
	300 ppm	CFPP, °C	-8		
	400 ppm	CFPP, °C	-9		
	500 ppm	CFPP, °C	-8	-9	-8
		PP, °C	-24	-24	-24
		CP, °C	-9		
PAHCU + 150 ppm WASA	500 ppm	CFPP, °C	-9	-9	-9
PAOP + 150 ppm WASA	1000 ppm	CFPP, °C	-9	-9	-8
PAOP	1000 ppm	PP, °C	-24	-30	-27
PA0,1P	1000 ppm	PP, °C	-27	-27	-30

## 9. ŽIVOTOPIS

Rosanda Škvorc rođena je u Čakovcu 12. srpnja 1990. Gimnaziju Josipa Slavenskog, smjer opća gimnazija, upisuje u Čakovcu 2005. godine. Maturirala je 2009. godine s odličnim uspjehom i iste godine upisuje preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Ekoinženjerstvo. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu u Plivi d.o.o u Laboratoriju za istraživanje i razvoj na području organske sinteze. Završni rad izradila je na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju pod mentorstvom prof. dr. sc. Ante Jukića s temom *Svojstva mješavina biobutanola i mineralnih motornih goriva*. 2014. godine upisuje diplomski studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Tijekom preddiplomskog i diplomskog studija radila je kao demonstrator na Zavodu za mjerenje i automatsko vođenje procesa. 2015. godine dobitnica je Dekanove nagrade za zapažen studentski znanstveni rad.